



# Etude physico-chimique du traitement thermique du bois. Optimisation de paramètres du procédé de réтификаtion

Jean-Jacques Weiland

## ► To cite this version:

Jean-Jacques Weiland. Etude physico-chimique du traitement thermique du bois. Optimisation de paramètres du procédé de réтификаtion. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2000. Français. NNT : . tel-00820822

**HAL Id: tel-00820822**

**<https://theses.hal.science/tel-00820822>**

Submitted on 6 May 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° d'ordre : 225 CD

# THESE

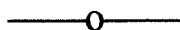
présenté par

**Jean-Jacques WEILAND**

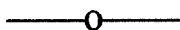
Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
(Spécialité : Génie des procédés)



**ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU TRAITEMENT  
THERMIQUE DU BOIS.  
OPTIMISATION DE PARAMETRES DU PROCEDE DE  
RETIFICATION.**



soutenue à Saint-Etienne le 26 janvier 2000

**JURY :**

Monsieur	<b>LALAUZE R.</b>	Président
Madame	<b>LAPIERRE C.</b>	Rapporteur
Messieurs	<b>ROUQUEROL J.</b>	Rapporteur
	<b>JOSELEAU J.P.</b>	Examineur
	<b>GUILHOT B.</b>	Examineur
	<b>GUYONNET R.</b>	Examineur



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° d'ordre : 225 CD

# THESE

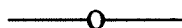
présenté par

**Jean-Jacques WEILAND**

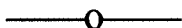
Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE  
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
(Spécialité : Génie des procédés)



**ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DU TRAITEMENT  
THERMIQUE DU BOIS.  
OPTIMISATION DE PARAMETRES DU PROCEDE DE  
RETIFICATION.**



soutenue à Saint-Etienne le 26 janvier 2000

**JURY :**

Monsieur	<b>LALAUZE R.</b>	Président
Madame	<b>LAPIERRE C.</b>	Rapporteur
Messieurs	<b>ROUQUEROL J.</b>	Rapporteur
	<b>JOSELEAU J.P.</b>	Examineur
	<b>GUILHOT B.</b>	Examineur
	<b>GUYONNET R.</b>	Examineur





*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de physico-chimie des matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne sous la direction de Monsieur GUYONNET.*

*Je voudrais ici exprimer mes remerciements les plus sincères à Messieurs GUILHOT et GUYONNET, responsables successifs du laboratoire, qui, en m'accordant leur confiance, ont permis la réalisation et l'aboutissement de ce travail abondant des thèmes aussi variés qu'intéressants.*

*Je remercie Madame le Professeur Catherine LAPIERRE de l'Institut National Agronomique de Paris-Grignon ainsi que Monsieur Jean ROUQUEROL, directeur de recherche, au Centre National de la Recherche Scientifique de Marseille de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteur. De même, je voudrais exprimer ma reconnaissance au Professeur René LALAUZE qui a accepté d'être président du jury, ainsi qu'au Professeur Jean-Paul JOSELEAU du Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales.*

*Que Marie-Claude BARTHOLIN et Henri BESSET trouvent ici le témoignage de toute ma sympathie pour leur dévouement quotidien et leur compétence tout au long de ce travail.*

*Cependant, ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le concours de nombreuses personnes. Craignant de ne pouvoir être exhaustifs, je voudrais remercier tous ceux qui ont pu m'aider. J'aimerais, néanmoins, citer Madame Raymonde GIBERT, pour sa gentillesse et la rigueur de son aide. Je n'omettrais pas Anne-Marie DANNA, Christine TESTUD, Olivier VALFORT ainsi que les membres de l'équipe Chimie-Physique des semi-conducteurs.*

*Je voudrais insister sur l'aide considérable que m'ont apporté Mlles Andrea GANZ et Christina RHODE, mes deux stagiaires germanophones, lors des campagnes d'essais.*

*Enfin, je n'oublie pas tous ceux m'ont côtoyé tout au long de ce travail de recherche : Pascal, Jérôme, Laurent, Fatima, Sylvia, Jean-Pierre, Christine ainsi que tous les nouveaux élèves chercheurs. Je leur adresse à tous mes vœux de réussite.*



## RESUME

Le bois est un bio polymère qui se distingue des autres matériaux industriels (polymères, métaux...) par son origine végétale. Dérivé d'un tissu cellulaire, il est hygroscopique, anisotrope, instable dimensionnellement et vulnérable aux attaques biologiques (insectes et champignons). Le procédé de réтификаction du bois consiste en une pyrolyse ménagée (entre 180 et 250°C) sous atmosphère contrôlée et réduit de façon notable l'hygroscopie, l'instabilité dimensionnelle et la biodégradabilité du matériau traité.

Cette étude a mis en évidence des différences de sensibilité thermique entre les feuillus et les résineux. Ces derniers peuvent présenter des taux de résines plus ou moins importants qui influent sur le comportement du matériau au cours de la réтификаction. Les départs gazeux observés sont attribués à une destruction importante des hémicelluloses et une modification de la lignine. Le bois traité thermiquement est plus hydrophobe que le matériau de départ en raison d'une destruction de groupes hydroxyles des hémicelluloses.

La présence d'acide acétique, issu de la dégradation des hémicelluloses à haute température, permet de catalyser les réactions de condensation de la lignine, mais pourrait également contribuer à la dégradation mécanique du matériau. Une étude menée sur le matériau massif a démontré que la structure cristalline de la cellulose n'est pratiquement pas affectée par le traitement thermique. L'augmentation de la résistance aux attaques fongiques semble être due à des réactions de condensation de la lignine. La quantité de composés extractibles (essentiellement des phénols) augmente suite au traitement thermique.

Le paramètre fondamental du procédé de réтификаction est la température de traitement du matériau. Les analyses de la structure chimique du bois, avant et après traitement par spectrométrie DRIFT, mettent en évidence un seuil pour une température de réтификаction de 240°C.



# TABLE DES MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>I Le matériau bois .....</b>	<b>5</b>
1 Composition chimique.....	5
1-1 La cellulose.....	6
1-2 Les hémicelluloses .....	7
1-3 La lignine.....	10
1-4 Les composés libres .....	12
1-4-1 Nature chimique des terpènes.....	13
1-4-1-1 Monoterpènes .....	14
1-4-1-2 Sesquiterpènes .....	15
1-4-1-3 Diterpènes .....	15
1-4-2 Propriétés et utilisations des terpènes.....	15
2 Hygroscopie du bois .....	17
2-1 Mesure du taux d'humidité.....	17
2-2 L'eau dans le bois.....	19
2-3 Le point de saturation des fibres .....	19
2-4 Rétractabilité du bois .....	20
3 Bois et biodégradation .....	23
3-1 Les différents types de champignons .....	23
3-1-1 Les moisissures et les champignons du bleuissement .....	23
3-1-2 Les agents de pourriture ou champignons lignolytiques .....	24
3-2 Les mécanismes de dégradation du bois .....	25
3-2-1 Dégradation de la cellulose.....	25
3-2-2 Dégradation des hémicelluloses .....	26
3-2-3 Dégradation de la lignine.....	27
3-2-4 Spécificité de l'attaque fongique .....	28
3-2-5 Dégradation du bois .....	29
3-3 Mécanismes de préservation et de protection du bois. ....	29
3-3-1 Influence de l'environnement du champignon sur son développement .....	30
3-3-2 Durabilité naturelle du bois.....	33
3-3-3 Protection chimique du bois .....	36
<b>II Rétification et traitements thermiques du bois. Bibliographie.....</b>	<b>41</b>
1 Introduction.....	41
2 Modifications physico-chimiques lors de la pyrolyse.....	43
2-1 Impact sur le bois .....	43
2-1-1 Le séchage.....	43
2-1-2 Pyrolyse, gazéification .....	44

2-2 Impact sur la cellulose .....	45
2-3 Impact sur la lignine.....	46
2-4 Impact sur les hémicelluloses .....	47
2-5 Le rôle des extractibles.....	48
<b>3 Le procédé de réтификаction.....</b>	<b>49</b>
3-1 Description du procédé .....	49
3-1-1 Conditions opératoires.....	49
3-1-2 Le four de traitement .....	51
3-2 Les modifications physico-chimiques .....	53
3-2-1 La phase de séchage.....	53
3-2-2 Le palier de relaxation.....	53
3-2-3 La phase de réтификаction .....	54
3-2-4 La phase de refroidissement.....	56
3-3 Caractéristiques du bois rétifé .....	56
3-3-1 Modification des propriétés hygroscopiques.....	56
3-3-2 Résistance à la biodégradation .....	57
3-3-3 Modification de la couleur du matériau.....	58
3-3-4 Modification des propriétés mécaniques .....	58
3-4 Industrialisation du procédé de rétificaction.....	59
3-5 Autres procédés de traitements thermiques du bois dans le but d'améliorer ses propriétés.....	60
 <b>III Etude des modifications physico-chimiques du matériau.....</b>	 <b>63</b>
1 Introduction.....	63
2 Pyrolyse des principaux monomères constituant le bois.....	64
2-1 Matériel et méthode.....	65
2-2 Résultats .....	66
2-3 Discussion .....	67
2-4 Conclusion.....	72
<b>3 Etude du comportement thermique du bois à l'aide d'un couplage TG-DSC-FTIR.....</b>	<b>73</b>
3-1 Appareillage .....	73
3-2 Etude TG-DSC du bois .....	73
3-2-1 Etude TG-DSC du bois de châtaignier .....	73
3-2-2 Etude TG-DSC du bois de pin sylvestre.....	75
3-2-3 Comportement thermique des résineux .....	78
3-2-4 Comportement thermique des feuillus .....	80
3-2-5 Comportement thermique de deux bois exotiques.....	81
3-2-6 Différence de comportement entre résineux et feuillus.....	82
3-3 Analyse des produits volatils de dégradation du bois par FTIR.....	84
3-3-1 Produits détectés .....	84
3-3-2 Produits émis lors de la pyrolyse de feuillus.....	85
3-3-3 Produits émis lors de la pyrolyse des résineux.....	90
3-3-4 Produits émis lors de la pyrolyse de bois exotiques.....	93
3-4 Modifications physico-chimiques lors de la pyrolyse .....	94
3-4-1 Rappels et travaux antérieurs .....	95
3-4-2 Mécanismes de dégradation et produits volatils émis lors de la pyrolyse du bois.....	96

3-4-3 Etude de la dégradation de différentes essences.....	97
3-5 Conclusion sur le couplage TG-DSC-FTIR .....	98
4 Analyse des modifications chimiques du bois rétifé par spectroscopie infrarouge.....	99
4-1 Matériel et méthode.....	101
4-2 Etude infrarouge du pin maritime .....	103
4-2-1 Etude de l'influence de la température de traitement par spectroscopie infrarouge.....	103
4-2-2 Etude de l'influence du taux d'oxygène par spectroscopie infrarouge.....	107
4-2-3 Etude du temps de séjour .....	109
4-3 Etude infrarouge du hêtre .....	111
4-4 Comparaison entre feuillus et résineux.....	115
4-5 Conclusion.....	117
5 Résistance à la biodégradation. Rôle des composés extractibles volatils.....	118
5-1 Introduction.....	118
5-2 Préparation des extraits .....	119
5-3 Résultats .....	120
5-3-1 Extraits obtenus avec le pin maritime .....	120
5-3-2 Extraits obtenus avec le hêtre.....	121
5-4 Discussion .....	121
5-5 Conclusion.....	124
6 Etude des mécanismes de biodégradation du bois par spectrométrie infrarouge .....	125
6-1 Introduction.....	125
6-2 Matériel et méthode.....	125
6-3 Mécanismes de dégradation du pin maritime .....	126
6-3-1 Mécanismes de dégradation du bois naturel .....	126
6-3-2 Mécanismes de dégradation du bois rétifé.....	129
6-3-3 Discussion.....	134
6-4 Mécanismes de dégradation du hêtre.....	13
6-4-1 Mécanismes de dégradation du bois naturel .....	135
6-4-2 Mécanismes de dégradation du bois rétifé.....	136
6-5 Conclusion.....	139
7 Influence du traitement de rétifcation sur la structure cristalline du bois.....	140
7-1 Introduction.....	140
7-2 Rappels sur la structure cristalline de la cellulose .....	140
7-3 Interprétation de diffractogrammes de bois massif.....	142
7-3-1 Matériel et méthode .....	142
7-3-2 Diffractogrammes obtenus sur le pin maritime massif.....	143
7-3-3 Calcul de paramètres de maille.....	145
7-4 Evolution de la cristallographie du bois lors d'un traitement thermique .....	146
7-4-1 Méthodologie .....	146
7-4-2 Résultats et discussion.....	147
7-5 Conclusion .....	150
8 Conclusions de la troisième partie .....	151



<b>IV Contributions à l'amélioration du procédé de réification.....</b>	<b>153</b>
---	------------

<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>154</b>
--	------------

## **Références bibliographie**

## **Annexes**

Annexe 1: Anatomie du bois.....	A-1
Annexe 2: Couplage TG-DSC-IRTF .....	A-6
Annexe 3: Chromatographie en phase gazeuse .....	A-21
Annexe 4: Essai mécanique de rupture à la flexion.....	A-26
Annexe 5: Mesures de reprise d'humidité .....	A-30
Annexe 6: Mesures de biodégradabilité.....	A-31
Annexe 7: Résutats de l'étude cristallographique .....	A-37

## LISTE DES FIGURES

- Fig. I-1-1 Cellulose cristalline
- Fig. I-1-2 Chaîne de xylane avec ses principales substitutions
- Fig. I-1-3 Schéma d'extraction et de séparation des principales classes d'hémicelluloses
- Fig. I-1-4 Monomères composant la lignine
- Fig. I-1-5 Isoprène
- Fig. I-1-6 Exemples de monoterpènes
- Fig. I-2-1 Valeur de la rétractabilité du bois en fonction de l'humidité
- Fig. II-3-1 Profil de température type lors du traitement thermique d'échantillons massifs
- Fig. II-3-2 Four pilote 'REY'
- Fig. III-2-1 Réaction de dégradation de l'O-acétyl D-xylose
- Fig. III-2-2 Réactions des lignines lors d'une hydrolyse acide
- Fig. III-2-3 Réactions de condensation de la lignine (composés modèles)
- Fig. III-3-1 Thermogrammes du châtaignier
- Fig. III-3-2 Thermogrammes du pin sylvestre
- Fig. III-3-3 Comportement thermique de l'aubier et du bois de cœur du pin sylvestre
- Fig. III-3-4 Thermogrammes du pin maritime
- Fig. III-3-5 Comportement thermique de l'aubier de divers conifères
- Fig. III-3-6 Perte de masse de divers résineux
- Fig. III-3-7 Comportement thermique de divers feuillus
- Fig. III-3-8 Perte de masse de divers feuillus
- Fig. III-3-9 Comportement thermique de deux bois exotiques
- Fig. III-3-10 Comportement thermique d'un feuillu et d'un résineux
- Fig. III-3-11 Spectres infrarouges obtenus lors de la pyrolyse du châtaignier
- Fig. III-3-12 Spectres infrarouge obtenus lors de pyrolyse d'un feuillu (châtaignier)
- Fig. III-3-13 Évolution des composés de pyrolyse du châtaignier
- Fig. III-3-14 Évolution des composés de pyrolyse du peuplier
- Fig. III-3-15 Évolution des composés de pyrolyse du hêtre
- Fig. III-3-16 Évolution des composés de pyrolyse du charme
- Fig. III-3-17 Évolution des composés de pyrolyse du frêne
- Fig. III-3-18 Évolution des composés de pyrolyse du chêne français
- Fig. III-3-19 Spectres infrarouges obtenus lors de la pyrolyse de l'aubier du pin sylvestre
- Fig. III-3-20 Spectres infrarouges obtenus lors de la pyrolyse du bois de cœur du pin sylvestre

Fig. III-3-21 Évolution des composés de pyrolyse de l'aubier du pin sylvestre

Fig. III-3-22 Évolution des composés de pyrolyse du pin maritime

Fig. III-3-23 Évolution des composés de pyrolyse du douglas

Fig. III-3-24 Évolution des composés de pyrolyse de l'épicéa

Fig. III-3-25 Évolution des composés de pyrolyse du balsa

Fig. III-3-26 Évolution des composés de pyrolyse de l'ébène

Fig. III-4-1 Reproductibilité des spectres infrarouges de  $4000\text{cm}^{-1}$  à  $400\text{cm}^{-1}$

Fig. III-4-2 Reproductibilité des spectres infrarouges de  $1900\text{cm}^{-1}$  à  $600\text{cm}^{-1}$

Fig. III-4-3 Spectres obtenus pour diverses températures de réification ( $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$ )

Fig. III-4-4 Spectres obtenus pour diverses températures de réification ( $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$ )

Fig. III-4-5 Spectres obtenus à haute température sous azote ( $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$ )

Fig. III-4-6 Spectres obtenus à haute température sous azote ( $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$ )

Fig. III-4-7 Spectres obtenus pour divers taux d'oxygène ( $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$ )

Fig. III-4-8 Spectres obtenus pour divers taux d'oxygène ( $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$ )

Fig. III-4-9 Pin maritime réifié à  $240^{\circ}\text{C}$  sous azote pendant divers temps de séjour. Région  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

Fig. III-4-10 Spectres infrarouges du hêtre dans la région  $4000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

Fig. III-4-11 Spectres infrarouges du hêtre dans la région  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

Fig. III-4-12 Spectres infrarouges du hêtre dans la région  $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$

Fig. III-4-13 Spectres infrarouges du pin maritime et du hêtre non traités

Fig. III-4-14 Spectres infrarouges du pin maritime et du hêtre traités

Fig. III-6-1 Spectres IR du pin maritime naturel

Fig. III-6-2 Spectres IR du pin maritime naturel (2<sup>ème</sup> série)

Fig. III-6-3 Spectres IR du pin maritime réifié (0% d'oxygène)

Fig. III-6-4 Spectres IR du pin maritime réifié  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$  (6,5% d'oxygène)

Fig. III-6-5 Spectres IR du pin maritime réifié  $2200\text{cm}^{-1}$  -  $500\text{cm}^{-1}$  (9,3% d'oxygène)

Fig. III-6-6 Spectres IR du pin maritime réifié  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $500\text{cm}^{-1}$  (13% d'oxygène)

Fig. III-6-7 Spectres IR du pin maritime réifié  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$  (15,6% d'oxygène)

Fig. III-6-8 Spectres IR du pin maritime réifié  $2200\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$  ( $240^{\circ}\text{C}$  sous air)

Fig. III-6-9 Spectres IR du pin maritime réifié  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $600\text{cm}^{-1}$  ( $205^{\circ}\text{C}$  sous air)

Fig. III-6-10 Spectres IR du hêtre naturel  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

Fig. III-6-11 Spectres IR du hêtre réifié à  $230^{\circ}\text{C}$  sous azote  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

Fig. III-6-12 Spectres IR du hêtre réifié à  $240^{\circ}\text{C}$  sous azote  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

Fig. III-6-13 Spectres IR du hêtre réifié à  $245^{\circ}\text{C}$  sous azote  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

Fig.III-7-1 Maille de la cellulose I Principaux plans cristallographiques de la cellulose I

Fig.III-7-2 Diffractogrammes de diverses celluloses

Fig.III-7-3 Diffractogrammes obtenus pour l'aubier du pin maritime

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tab. I-1-1 Proportions relatives des trois polymères majeurs des bois de résineux et de feuillus

Tab. I-1-2 Hémicelluloses du bois

Tab. I-1-3 Pourcentages des diverses unités dans les deux grandes classes de bois.

Tab. III-2-1 Pertes de masse lors de la pyrolyse de divers composants du bois

Tab. III-2-2 Analyse chimique des divers jus de pyrolyse

Tab. III-4-1 Principales bandes d'absorption infrarouge du bois

Tab. III-4-2 Evolution des intensités des pics IR lors de traitements du pin maritime sous air

Tab. III-4-3 Evolution des intensités des pics IR lors de traitements du pin maritime sous azote

Tab. III-4-4 Evolution des intensités des pics IR lors de traitements du pin maritime sous divers taux d'oxygène

Tab. III-4-5 Evolution des intensités des pics IR lors de traitements du pin maritime pour divers temps de séjour

Tab. III-4-6 Evolution des intensités des pics IR lors de traitements du hêtre sous azote

Tab. III-4-7 Comparatif des procédés PLATO et RETIFICATION

Tab. III-5-1 Extractibles détectés dans le cas du pin maritime

Tab. III-5-2 Extractibles détectés dans le cas du hêtre

Tab. III-7-1 Résultats de cristallographie pour les différents traitements thermiques

# INTRODUCTION



## **Introduction**

L'homme a toujours entretenu avec le bois un rapport privilégié. Alors que nos ancêtres utilisaient largement ce matériau pour se loger et se chauffer, le bois a aujourd'hui de plus en plus de difficultés à conserver ses parts de marché et a bien du mal à résister face à ses concurrents dans le contexte 'de guerre des matériaux' actuel. Pourtant, le bois possède bien des atouts, notamment écologiques. En effet, ce matériau est produit par absorption de CO<sub>2</sub> via la photosynthèse. Contrairement au béton ou à l'acier, son écobilan en émissions de gaz à effet de serre est positif.

Cependant, son origine biologique le distingue des autres matériaux industriels (polymères, métaux...). Dérivé d'un tissu cellulaire, il est hygroscopique, anisotrope, instable dimensionnellement et vulnérable aux attaques biologiques (insectes et champignons). De ce fait, son utilisation est parfois délicate et la concurrence face à l'aluminium et au PVC, rude.

Pour le stabiliser et le préserver, il faut lui faire subir des traitements tels que le séchage (traitement simple mais peu efficace), l'imprégnation suivie d'une polymérisation (stabilisation dimensionnelle) ou encore l'imprégnation chimique (résistance aux micro-organismes).



Un des enjeux de la recherche sur le bois est de mettre au point des traitements de stabilisation du bois naturel peu onéreux, non polluants et plus performants que les traitements traditionnels. Le centre de Science des Processus Industriels et Naturels de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne a mis au point et breveté un procédé appelé 'rétification du bois' qui œuvre en ce sens. Ce procédé consiste en une pyrolyse ménagée du bois (entre 180 et 250°C) sous atmosphère contrôlée qui réduit de façon notable l'hygroscopie, l'instabilité dimensionnelle et la biodégradabilité de celui-ci.

Les perspectives d'utilisation sont multiples (bâtiment, ameublement...) et le bois rétifé peut, dès lors, accéder aux applications qui étaient interdites au bois naturel en raison de son instabilité temporelle. Le procédé est aujourd'hui en cours d'industrialisation. Si les caractéristiques du produit final et le procédé de rétifcation sont bien maîtrisées, les phénomènes intimes induits au sein du bois sont encore mal connus. Le présent sujet de recherche vise à améliorer notre compréhension lors des transformations physiques et chimiques subies par le bois. Les principaux axes de recherche sont les suivants:

- étude des transformations chimiques et physiques lors du traitement thermique de la matière ligno-cellulosique,
- incidences des transformations physico-chimiques sur les propriétés du bois rétifé.

Le matériau étudié au cours de ce travail est obtenu par rétifcation dans un réacteur pilote. La mise en route d'un four industriel de rétifcation développé par la société Fours et Brûleurs REY marque l'entrée du procédé dans sa phase industrielle. L'optimisation du procédé proprement dit (mise au point de capteurs adaptés et instrumentation du réacteur de rétifcation) ainsi que l'étude de différentes essences de bois européennes (châtaignier, hêtre, peuplier, pin maritime et pin sylvestre) a pour but de permettre la production d'un matériau nouveau aux propriétés contrôlées.

Après une présentation générale du matériau bois et quelques rappels bibliographiques concernant le traitement de rétifcation, nous étudierons, dans un premier temps, les modifications intimes de la matière ligno-cellulosique au cours du traitement thermique.

Ensuite, nous nous intéresserons aux propriétés macroscopiques du matériau. Les mécanismes conduisant à la résistance du bois rétifé aux agents de biodégradation sont les

plus mal connus. Nous tenterons de vérifier certaines hypothèses concernant la présence de molécules toxiques aux agents de pourrissement au sein de bois traités thermiquement.

Ces recherches permettront, à terme, de perfectionner le procédé industriel en ajustant et en contrôlant de façon plus précise les paramètres du traitement en fonction de la qualité et des propriétés du produit final désiré.



# **CHAPITRE I**

## **LE MATERIAU BOIS**



## I. Le matériau bois

Le but de ce chapitre est de rappeler les principales caractéristiques du matériau bois en terme de composition chimique, de caractère hygroscopique et de biodégradabilité.

Le bois est un matériau issu d'un organisme vivant, complexe et hétérogène. Ses caractéristiques sont fortement liées à l'essence de l'arbre d'origine. On distingue grossièrement deux classes d'arbres: les gymnospermes (encore appelés résineux ou arbres à bois tendre) et les angiospermes (feuillus ou arbres à bois dur). Chacune de ces catégories renferme elle-même des milliers d'espèces différentes.

Une courte présentation de l'anatomie (macroscopique et microscopique) du bois est proposée en annexe 1. Nous allons, tout d'abord, rappeler la composition chimique de ce biopolymère avant d'aborder les principales lois liées à son hygroscopie. Enfin, nous ferons quelques brefs rappels concernant la biodégradabilité du bois ainsi que les traitements de préservation de ce matériau.

### 1 Composition chimique

L'arbre, comme la plupart des végétaux, est composé de polysaccharides (encore appelés polyosides) et de lignines. La nature produit les glucides par une séquence réactionnelle appelée photosynthèse. Lors de ce processus complexe, la lumière du soleil, irradiant la chlorophylle des plantes vertes, est absorbée et l'énergie photochimique ainsi captée permet la transformation du dioxyde de carbone et de l'eau en oxygène et en glucides.

Le bois est composé de trois polymères (la cellulose, les hémicelluloses et la lignine) et de molécules libres (extractibles et composés minéraux). Ceci lui vaut le nom de biopolymère. Les proportions de ces 3 polymères varient suivant l'essence du bois.

Le tableaux I-1-1 indique ces proportions à titre indicatif:

	Résineux (% poids)	Feuillus (% poids)
<b>Cellulose</b>	42 ± 2	45 ± 2
<b>Hémicelluloses</b>	27 ± 2	30 ± 5
<b>Lignines</b>	28 ± 3	20 ± 4

Tab. I-1-1 Proportions relatives des trois polymères majeurs des bois de résineux et de feuillus

### 1-1 La cellulose

La cellulose est un polymère linéaire constitué d'unités  $\beta$ -D-glucopyranoses liées au niveau du quatrième carbone [BARNOUD 80]. Les chaînes individuelles de cellulose ont tendance à s'aligner entre elles et se connectent par de nombreuses liaisons hydrogène (présence de nombreux groupes hydroxyles). Le fait que tant de liaisons hydrogène puissent se former (fig. I-1-1) rend compte de la structure extrêmement rigide de la cellulose.

La méthode de diffraction des rayons X permet de distinguer la cellulose cristallisée (chaînes parfaitement organisées et parallèles) de la cellulose amorphe (chaînes désordonnées).

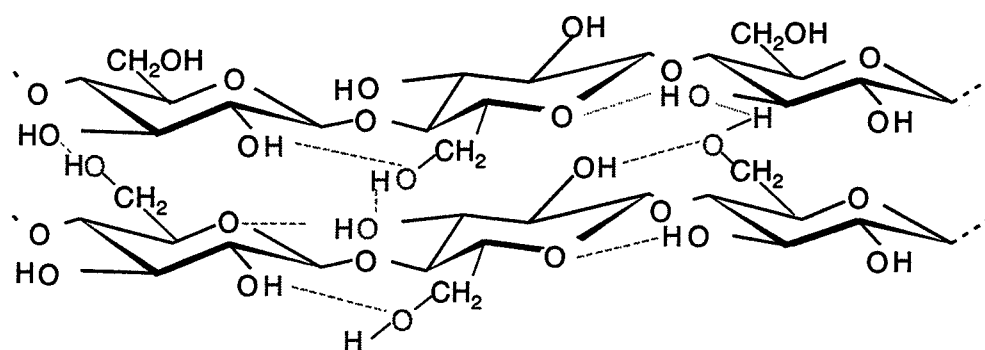


Fig. I-1-1 Cellulose cristalline

Les microfibrilles constituées de cellulose forment un système élastique de forte résistance mécanique et chimique. Ces microfibrilles, noyées dans une matrice amorphe d'hémicelluloses et de lignines, confèrent au bois son élasticité et une bonne résistance à la traction.

### Isolement de la cellulose:

La cellulose est difficile à isoler sans modification structurelle (modification de la cristallinité). La première étape consiste à éliminer les lignines. Le produit résultant de cette opération, appelé **holocellulose**, est constituée de cellulose, d'hémicelluloses et de 2 à 3 % de lignines résiduelles. Une délignification totale est parfois nécessaire, mais elle conduit à une destruction partielle de la cellulose (traitement au chlore, au bioxyde de chlore ou au chlorite de sodium).

La deuxième étape consiste à extraire les hémicelluloses par des solutions alcalines de forte concentration. On peut observer une dépolymérisation partielle de la cellulose durant cette étape. Le produit obtenu, encore appelé  $\alpha$ -cellulose, est caractérisé par une faible masse molaire et contient bien souvent des hémicelluloses résiduelles.

Le problème de l'isolement de la cellulose est connu de l'industrie papetière qui utilise principalement deux procédés de délignification par voie chimique: soit une voie acide (solutions de bisulfite de calcium), soit une voie alcaline (solutions d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium) également appelée procédé Kraft.

### **1-2 Les hémicelluloses**

Les hémicelluloses sont des polymères composés principalement de cinq sucres neutres: le glucose, le mannose, le galactose, le xylose et l'arabinose et d'acides uroniques [JOSELEAU 80].

Les hémicelluloses des feuillus sont riches en xylanes (4-O-méthylglucuronoxylane). Le motif de base de ce polymère est une chaîne linéaire d'environ 200  $\beta$ -D-xylopyranoses substitués en C2 et C3 [JONES 61]. Les substituants sont essentiellement les groupements acétyles, acides glucuroniques [MATTEOLI 92] ainsi que quelques groupes rhamnoses et acide galacturonique (fig. I-1-2). En plus de ces xylanes, on peut trouver des glucomannanes [TIMELL 67].



Les hémicelluloses des résineux sont composées essentiellement d'arabino-(4-O-méthylglucurono) xylanes, de glucomannanes, d'arabinogalactanes et de galactoglucomannanes.

Les hémicelluloses possèdent de nombreux groupements hydroxyles libres fortement hydrophiles et confèrent au bois les propriétés de gonflement. Elles jouent un rôle fondamental dans le traitement de réticulation du bois.

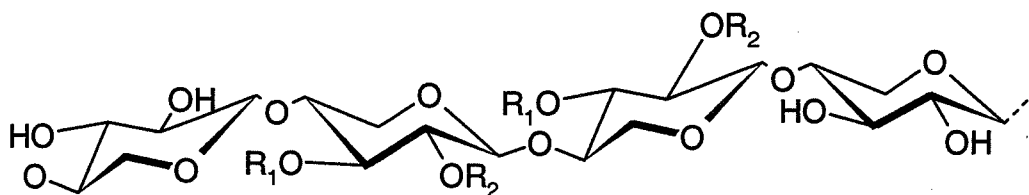


Fig. I-1-2 Chaîne de xylane avec ses principales substitutions  
( $R_1$  et  $R_2$  variant suivant le tableau I-1-2) [JOSELEAU 94].

Bois	Hémicelluloses	Proportion habituelle (% bois sec)	Chaîne principale	Ramification et Substituants	Proportion relative (%)
Feuillus	Glucuronoxylane	15-22	$\rightarrow 4$ )-Xylp(1 $\rightarrow$ 4)-Xylp(1 $\rightarrow$	4-OMe-GlcpA-(1 $\rightarrow$ 2)	10
				4[Xylp] <sub>x</sub> (1 $\rightarrow$ 3) O-Acétyle	2-3 4-7
	Glucomannane	3-5	$\rightarrow 4$ )-[Manp(1 $\rightarrow$ 4)] <sub>2,3</sub> -Glc p-(1 $\rightarrow$ 4)-Manp		
Résineux	Arabinoglucuronoxylane	4-10	$\rightarrow 4$ )-Xylp(1 $\rightarrow$ 4)-Xylp(1 $\rightarrow$	Glc pA-(1 $\rightarrow$ 2) 4-OmeGlc pA-(1 $\rightarrow$ 2)Araf(1 $\rightarrow$ 3)	10-16 6-10
	Glucomannane	10-15	$\rightarrow 4$ )-[Manp(1 $\rightarrow$ 4)] <sub>3,4</sub> -Glc p-(1 $\rightarrow$ 4)-Manp	Galp(1 $\rightarrow$ 6) O-Acétyle	$\leq 3$ 30
	Galactoglucomannane	3-8	$\rightarrow 4$ )-[Manp(1 $\rightarrow$ 4)] <sub>3,4</sub> -Glc p-(1 $\rightarrow$ 4)-Manp-	Galp(1 $\rightarrow$ 6) O-Acétyle	30 30

Tab. I-1-2 Hémicelluloses du bois [JOSELEAU 94]

Les hémicelluloses forment une matrice amorphe autour des microfibrilles de cellulose et confèrent une relative plasticité au bois. Le xylose se caractérise par une absence de groupes hydroxyméthyles par rapport aux chaînes de cellulose et ne peut donc pas former autant de liaisons hydrogène que dans le cas des cristaux de cellulose.

Isolement des hémicelluloses:

Les hémicelluloses forment facilement des liaisons avec les autres composés présents dans le bois (complexe lignines-polysaccharides). Il est donc difficile de les extraire avec un rendement élevé sans dégradation. Les méthodes les mieux adaptées dépendent du type de bois et du taux de lignine présent.

Les arabinogalactanes et les xylanes peuvent être extraits à froid avec de la soude 4,3M après un pré-traitement par la soude 0,1M.

Les autres hémicelluloses sont extraites de façon sélective avec des solutions alcalines de concentration croissante ou par leurs solubilités préférentielles dans la soude, la potasse ou la baryte:

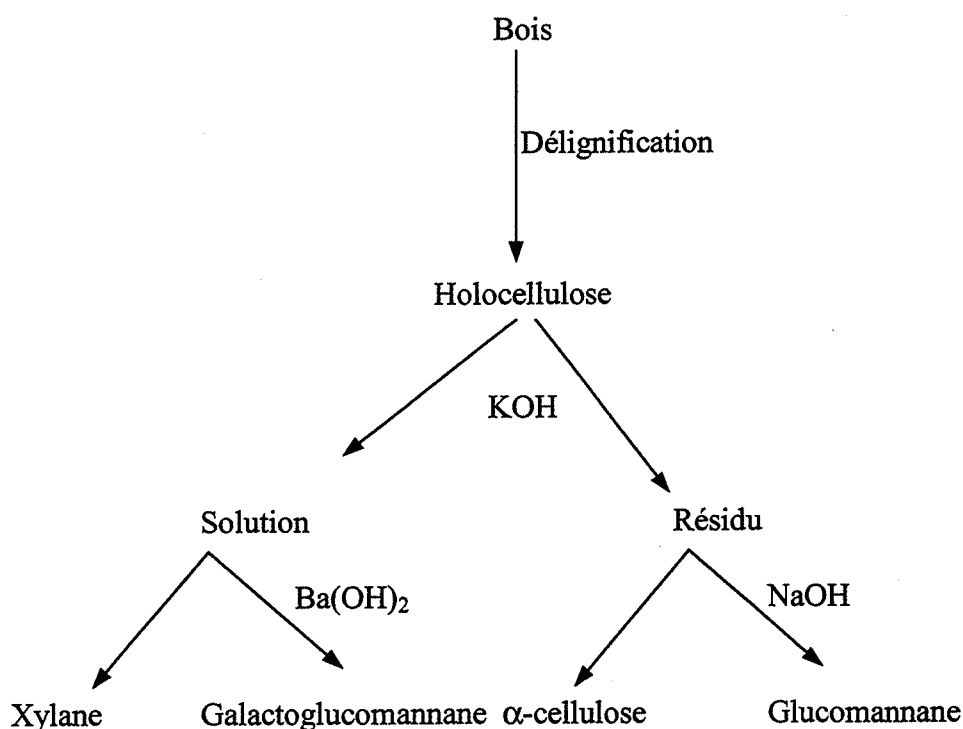


Fig. I-1-3 Schéma d'extraction et de séparation des principales classes d'hémicelluloses

[JOSELEAU 80]

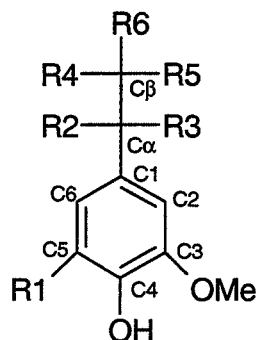
### 1-3 La lignine

La lignine est un polymère tridimensionnel dense qui incruste le réseau des polysaccharides [GORING 71]. Sa structure chimique est très différente de celle de la cellulose et des hémicelluloses. Les motifs élémentaires sont des composés aromatiques: l'alcool p-coumarylique (cycle hydroxy-benzoyle), l'alcool coniférylique (cycle gaïacyle) et l'alcool sinapylique (cycle syringyle). Le concept d'une structure à base d'unité de type phénylpropane au sein du bois a très longtemps été mis en doute. Ce problème a été définitivement élucidé grâce à une étude en spectroscopie ultraviolet de fines sections de bois à différentes longueurs d'onde qui ont mis en évidence la présence de composés aromatiques.

Les trois précurseurs de la lignine (alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique) sont synthétisés à partir de la phenylalanine par des réactions enzymatiques complexes mettant en jeu des réactions de désamination, de réduction, d'hydroxylation oxydative et de méthylation.

La structure de la lignine est composée principalement de liaisons alkyl-aryl  $\beta$ -O-4 entre les 3 monomères (liaisons de type éther). On note la présence de nombreux groupements méthoxyles. La structure de la lignine est très complexe et pas encore totalement élucidée. La présence de nombreuses liaisons carbone-carbone au sein du polymère le rend particulièrement difficile à dégrader. La lignine constitue, de ce fait, une défense passive contre les attaques enzymatiques (champignons).

Les angiospermes sont constitués de lignines de type gaïacyle et syringyle alors que la lignine des gymnospermes est composée essentiellement d'unités gaïacyles.



R<sub>1</sub>: OMe (syringyle), H(gaïacyle)

Le tableau ci-dessous montre, à titre indicatif, le pourcentage des différentes unités présentent dans les lignines des bois de feuillus et des bois de résineux. Notons que ces chiffres sont sujets à d'énormes variations (le rapport unités S / unités G pouvant varier de 1 à 10 dans le cas des angiospermes).

	% Hydroxy-benzoyle unité H	% Gaiacyle unité G	% Syringyle unité S
<b>Gymnospermes</b> ( <i>Picea sp</i> )	6 à 7	89 à 90	4
<b>Angiospermes</b> ( <i>Fagus sp</i> )	5 à 7	45 à 47	46 à 50

Tab. I-1-3 Pourcentages des diverses unités dans les deux grandes classes de bois [FAIX 76].

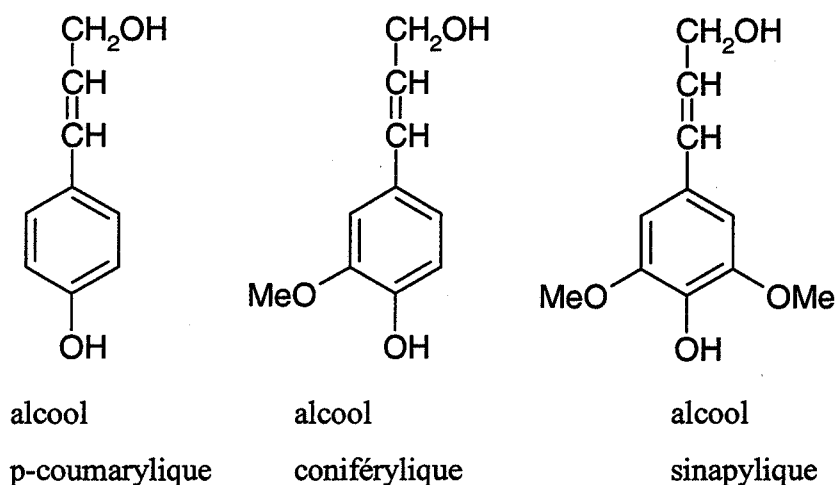


Fig. I-1-4 Monomères composant la lignine

Les lignines peuvent être liées chimiquement aux hémicelluloses et former un complexe lignines-polysaccharides. Ces ponts se feraient surtout par l'intermédiaire de liaisons esters entre les alcools p-hydroxybenzyliques et les fonctions carboxyles des acides uroniques présents dans les hémicelluloses.

### Isolement des lignines:

Bien que réactives par leurs fonctions chimiques, les lignines sont généralement insolubles dans les solvants classiques en raison de leur structure tridimensionnelle. Leur extraction est difficile et provoque souvent une dégradation importante par rapport à la structure *in situ* dans le bois. Les lignines commercialisées portent le plus souvent le nom de leur mode d'extraction.

Les lignines sont obtenues soit par hydrolyse des polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) qui laisse le polymère en tant que résidu; soit par dissolution des lignines puis précipitation dans un deuxième temps.

Les méthodes dites douces de séparation de la lignine sont peu nombreuses. Les lignines dites de Brauns sont extraites au moyen de solvants neutres (éthanol, acétone...). Les lignines de Björkman (MWL) sont obtenues par désintégration mécanique du bois en poudre puis extraction aux solvants neutres (éthanol, dioxane). La récupération de ces lignines se fait par précipitation à l'aide de solvants. Ce type de lignines (lignines d'extractions solubles) a des propriétés physico-chimiques voisines et est proche des protolignines du bois.

Les lignines de Klason et de Willstätter sont obtenues par des procédés plus drastiques. L'hydrolyse des sucres du bois à l'aide d'une solution d'acide sulfurique à 72 % conduit à un résidu constitué par les lignines de Klason. Un procédé similaire mettant en jeu de l'acide chlorhydrique à 40 % conduit aux lignines de Willstätter. Ces lignines ne sont pas identiques aux protolignines du bois. Certains groupements méthoxyles et acétyles sont éliminés des protolignines de départ.

### **1-4 Les composés libres**

Le bois contient quelques sels minéraux à base de calcium, magnésium et potassium. Les principaux composés libres sont des molécules de faible masse moléculaire appelées extractibles. On peut citer les tannins (hydrolysables et catéchiqes) [CADAHIA 97], les

terpènes, les composés aliphatiques (acides gras, cires, alcools gras et alcanes) et les sucres [HILLIS 75]. Ces composés peuvent être extraits du bois à l'aide de solvants organiques (eau, alcool, benzène et éther). Certains composés libres ont des masses molaires plus élevées (tannins condensés).

Les tannins sont des polyphénols de poids moléculaires compris entre 500 et 3000. Ils se divisent en deux classes : les pyrogalliques (ou tannins hydrolysables) et les catéchiques (ou tannins condensés non hydrolysables) [METCHE 80].

- Les tannins pyrogalliques se trouvent uniquement chez les feuillus. Ils donnent après hydrolyse à chaud à l'aide de solutions acides, des fractions glucidique et polyphénolique (acides gallique ou egallique).
- Les tannins catéchiques sont présents chez toutes les essences. Leurs formules sont moins connues car plus complexes. Ces tannins sont des polymères des flavanol 3 (catéchine) et de flavanediol 3,4 (leucoanthocyanidine).

Bien qu'ils ne représentent, en général, qu'un très faible pourcentage dans le bois, les extractibles ont une influence sur la couleur, l'odeur, l'hygroscopie et la résistance mécanique du bois. Certains sont toxiques et participent à la défense contre les attaques des bactéries, des champignons et des insectes (tannins, tropolones).

Les résineux tels que le pin sylvestre ou le pin maritime peuvent contenir des molécules extractibles en quantité importante sous forme de résines. Ces résines sont essentiellement composées de terpènes. L'importance de ces composés au cours du traitement de réification nous amène à étudier plus en détail les caractéristiques chimiques et le rôle des terpènes dans le bois.

#### **1-4-1 Nature chimique des terpènes**

La plupart d'entre nous ont déjà senti l'odeur relativement forte qui émane de certaines feuilles de plantes fraîchement broyées. Cette odeur est due à la libération d'un mélange de composés très volatils contenant habituellement dix, quinze ou vingt atomes de carbone: les

terpènes. Ces substances sont employées comme condiments, comme parfums (la rose, la lavande, le bois de santal) et comme solvants (la térébenthine).

Dans la plante, les terpènes sont biosynthétisés par couplage d'au moins deux entités moléculaires à cinq atomes. La structure de ces entités ressemble à celle du méthyl-2-butadiène-1,3 (isoprène), de sorte qu'elles sont appelées des «entités isoprène». Selon le nombre d'entités isoprène qui sont incorporées dans leur structure, les terpènes sont subdivisés en monoterpènes ( $C_{10}$ ), sesquiterpènes ( $C_{15}$ ) et diterpènes ( $C_{20}$ ).

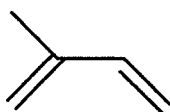
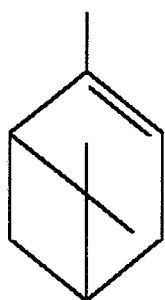


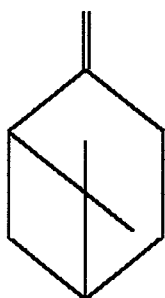
Fig.I-1-5 Isoprène

#### 1-4-1-1 Monoterpènes

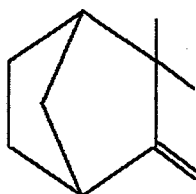
Les monoterpènes comportent dix atomes de carbone et sont composés de deux entités isoprène. Ce sont des composés volatils qui contribuent à l'odeur du bois. Les odeurs caractéristiques de certains bois sont bien souvent en corrélation avec leur composition en monoterpènes. Ces composés (fig. I-1-6) peuvent être isolés facilement par un entraînement à la vapeur. La phase organique qui en résulte est souvent appelée huile essentielle. L'huile essentielle de résineux est composée de pinène ( $\alpha$ -pinène et  $\beta$ -pinène), de 3-carène, de limonène et d'autres terpènes.



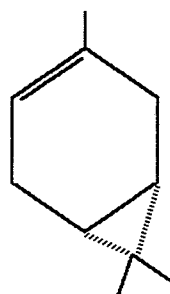
$\alpha$ -Pinène



$\beta$ -Pinène



Camphène



3-Carène

Fig. I-1-6 Exemples de monoterpènes

### 1-4-1-2 Sesquiterpènes

Les sesquiterpènes sont composés de trois entités isoprène qui sont classifiés en trois groupes selon le nombre de cycles intramoléculaires: les sesquiterpènes monocycliques, les sesquiterpènes bicycliques et les sesquiterpènes tricycliques.

### 1-4-1-3 Diterpènes

Les diterpènes sont composés de quatre entités isoprène. Les diterpènes les plus couramment rencontrés dans le bois font parties des groupes des labdanes, acide abiétique et acide phyllocladène. Comme pour les monoterpènes, ces acides résiniques sont surtout l'apanage des conifères.

## **1-4-2 Propriétés et utilisations des terpènes**

Les propriétés des terpènes dépendent de la nature de la molécule (linéaire, monocyclique, bicyclique ou tricyclique). Les terpènes sont peu stables et peuvent s'oxyder ou se polymériser. Ces molécules ont un pouvoir de solvation très important. Elles sont inertes vis-à-vis des métaux et la plupart des plastiques. Leur poids moléculaire important se traduit par une faible volatilité. Les terpènes de type alcoolique (terpinéol, linalol, etc...) sont peu toxiques pour l'homme et ont des propriétés antiseptiques et antivirales.

On retrouve également des terpènes possédant des fonctions aldéhydes, cétones, phénols ou esters dont la toxicité et les propriétés sont diverses. L'industrie extrait les terpènes du bois, de l'écorce, des racines ou des fleurs de diverses plantes. L'extraction se fait par un solvant ou par entraînement à la vapeur (l'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique semble être une voie d'avenir dans ce domaine). L'entraînement à la vapeur permet d'obtenir un mélange organique composé de terpènes, appelé 'huile essentielle', très utilisé en 'aromathérapie'. On peut citer l'huile de camomille, l'huile de camphre et l'huile de citronnelle.



Les produits issus de la synthèse ou de l'extraction de terpènes contenus dans les huiles essentielles sont des composés de base dans l'industrie des parfums. Leurs applications dans l'industrie pharmaceutique et agro-alimentaire sont nombreuses et bien connues (agents de texture et de saveur naturels).

Une autre application, plus récente, est l'utilisation des terpènes dans le domaine du nettoyage industriel. Les produits CFC et le trichloroéthane étant écartés pour des raisons écologiques, le pouvoir de solvation des terpènes (D-limonène,  $\alpha$ -pinène et  $\beta$ -pinène) a été mis à contribution. Les terpènes de haute pureté sont utilisés dans le nettoyage de circuits électroniques et électriques. Leur faible toxicité (comparée à celle des solvants chlorés) et leur faible volatilité en font des solvants peu dangereux.

## 2 Hygroscopie du bois

Le bois est un matériau hygroscopique: il perd ou gagne de l'eau selon les conditions climatiques environnantes (température et humidité). Cette capacité à véhiculer de l'eau est indispensable au bois lorsque l'arbre est sur pied pour le fonctionnement physiologique de la plante. La consommation d'eau d'un arbre est importante et diffère selon les essences, si bien que l'eau contenue dans le bois est très variable suivant celles-ci. Malheureusement, cette caractéristique rend l'utilisation du bois, en tant que matériau, délicate (problèmes de gonflement et d'instabilité dimensionnelle). Une des principales forces des matériaux concurrents du bois (PVC et aluminium) est leur caractère inerte vis-à-vis de leur environnement.

Parmi les facteurs qui influent sur les caractéristiques physiques, l'humidité est certainement le plus important. En effet, les variations d'humidité ont une influence sur la densité, les dimensions, la résistance mécanique et la résistance aux attaques des champignons du bois. Le taux d'humidité du bois doit donc être connu et parfois contrôlé avant un traitement ou une mesure de propriété du matériau.

### 2-1 Mesure du taux d'humidité

Le taux d'humidité d'un échantillon de bois est le pourcentage de la masse de l'échantillon par rapport à la masse anhydre.

$$X\% = 100 \times \frac{M_H - M_0}{M_0}$$

où X est le taux d'humidité

$M_H$  est la masse de l'échantillon à l'air ambiant

$M_0$  est la masse de l'échantillon anhydre.

La masse anhydre est obtenue par séchage d'une éprouvette à  $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique jusqu'à obtention d'une masse constante.

La méthode par pesée est la plus précise et la seule qui doit être scientifiquement retenue.

D'autres méthodes (moins précises mais plus rapides et plus faciles à mettre en oeuvre par les professionnels du bois) existent.

Nous pouvons citer la méthode par mesure électrique. C'est un fait bien connu que le bois est un matériau isolant électrique. Comme pour tout matériau, sa résistivité s'exprime par la formule:

$$\rho = (R \times S) / l$$

où  $\rho$  est la résistivité en  $\Omega/\text{cm}$

R sa résistance en ohm ( $\Omega$ )

S la section du morceau de bois en  $\text{cm}^2$

l la distance entre les électrodes de mesure en cm.

Si le bois sec est un excellent isolant (résistivité de l'ordre de  $10^{18} \Omega/\text{cm}$ ), sa résistivité décroît rapidement quand son humidité croît. Au point de saturation des fibres, la résistivité n'est plus que de  $10^6 \Omega/\text{cm}$ . C'est cette propriété que l'on utilise pour la mesure électrique de l'humidité des bois. On remarque qu'au-delà de 25% à 30% d'humidité, l'influence de l'humidité sur la résistivité est très faible. Ceci explique donc l'imprécision des appareils de mesure au-delà d'une humidité de 30%. De même, en dessous de 6%, la résistivité devient trop grande pour être évaluée avec précision par de petits appareils. Dans la plage de 8% à 18% d'humidité, la relation entre résistivité et humidité suit à peu près la formule:

$$\log \rho = 13,25 - 0,32 H$$

où H est l'humidité du bois en %.

Les humidimètres électriques du commerce comportent deux électrodes reliées par un câble à un appareil de mesure. Ces appareils sont performants dans la plage 6 à 30%

d'humidité et la lecture doit être corrigée en fonction de la température, de l'essence du bois, de sa densité, de la profondeur des électrodes dans le bois et de la direction de la mesure.

## **2-2 L'eau dans le bois**

L'eau agit en tant que plastifiant dans le bois [CHOW 71]. Les molécules d'eau se glissent entre les chaînes de polymères et augmentent leur mobilité, ce qui provoque un gonflement du matériau.

L'eau contenue dans le bois se trouve sous forme:

- *d'eau de constitution*: c'est un constituant de la structure moléculaire. Elle ne peut être éliminée que par destruction du bois lors d'une pyrolyse ou d'une combustion.
- *d'eau libre*: c'est l'eau qui remplit les vides qui existent entre les cellules (pores). Comme son nom l'indique, elle circule facilement dans le bois.
- *d'eau liée ou d'imprégnation*: c'est l'eau qui se trouve dans les parois des cellules et qui est fortement adsorbée à ces parois par des forces capillaires et électrostatiques (liaisons hydrogène).

Nous verrons que lorsque le bois sèche, c'est l'eau libre qui est évacuée la première. Lorsque celle-ci a disparu, l'eau d'imprégnation part à son tour.

## **2-3 Le point de saturation des fibres**

Lorsqu'il ne reste plus d'eau libre, on atteint le point de saturation des fibres (PSF). Au-dessus de ce point, les parois des cellules gorgées d'eau ne peuvent plus en absorber, l'eau que l'arbre pompe par ses racines vient alors remplir les vides intercellulaires.

La circulation de l'eau, des racines vers les feuilles, est un phénomène complexe qui met en jeu des forces capillaires énormes (certains arbres pouvant atteindre 30 mètres de hauteur).

Le taux d'humidité au point de saturation des fibres est variable en fonction des essences. Sa valeur oscille en général entre 25 et 35% d'humidité. Dans certains cas extrêmes, cette valeur peut chuter à 16% (palissandre) ou, au contraire, atteindre 50% (chêne). Dans la pratique, il est courant de prendre pour valeur moyenne 30%. La notion de point de saturation des fibres est fondamentale pour expliquer les défauts et les déformations observés lors du séchage d'un échantillon de bois.

#### 2-4 Rétractabilité du bois

Le terme rétractabilité du bois désigne les variations de dimensions du bois quel qu'en soit le sens: il inclut donc le retrait (diminution de dimensions) et le gonflement (augmentation de dimensions). La rétractabilité est une conséquence des variations d'humidité en dessous du point de saturation des fibres (fig. I-2-1). La température n'intervient pratiquement pas dans les phénomènes de variations dimensionnelles du bois.

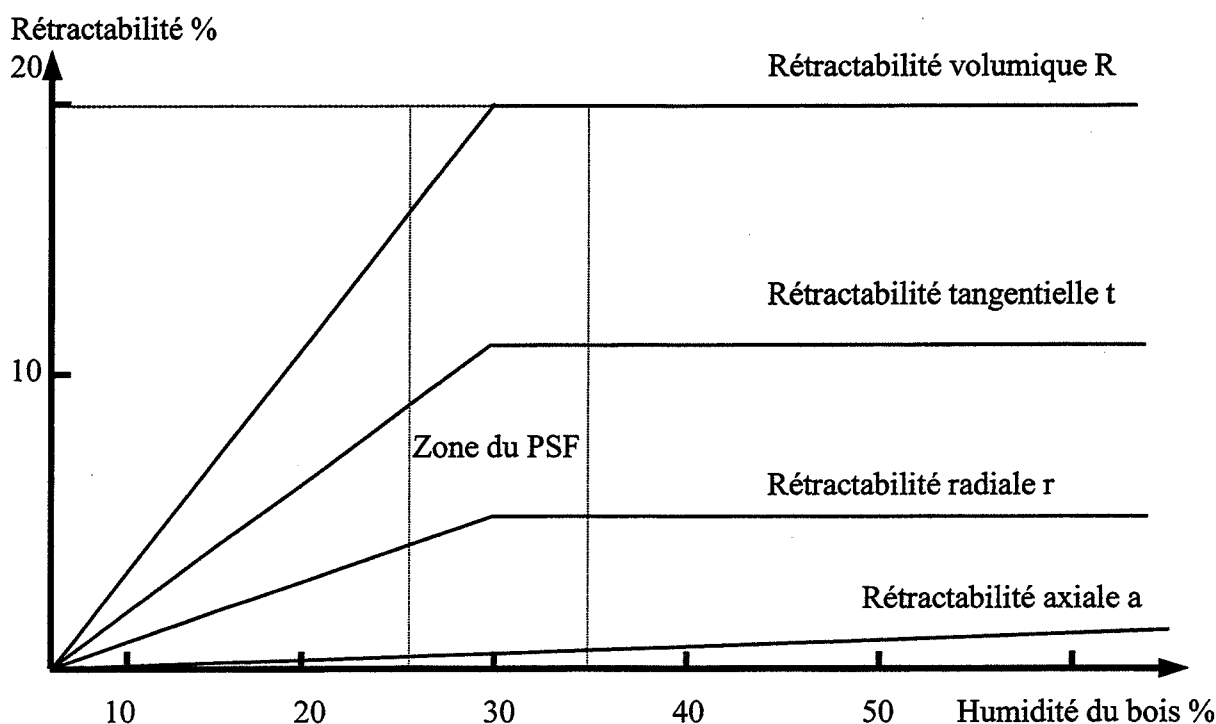


Fig. I-2-1 Valeur de la rétractabilité du bois en fonction de l'humidité

L'hypothèse suivante, qui n'est certes pas entièrement satisfaisante, permet de mieux comprendre le phénomène de retrait du bois [JOLY 80]:

Le bois est un matériau constitué de cellules, elles-mêmes composées de fibrilles allongées dans le sens de l'axe des fibres du bois. Ces micelles sont hygroscopiques et sont entourées d'un mince film capillaire d'eau. Au point de saturation des fibres, le film a une épaisseur maximale alors qu'à l'état anhydre, ce film est nul. Lorsque l'épaisseur du film varie, les micelles se rapprochent ou s'éloignent les unes par rapport aux autres ce qui entraîne une variation des dimensions de l'échantillon de bois étudié. On conçoit donc aisément que la variation de dimension transversale (radiale ou tangentielle) soit bien plus importante que celle observée dans le sens longitudinal.

La rétractabilité s'exerce donc différemment selon l'axe considéré. On distingue le retrait linéaire (retrait qui s'exerce suivant les directions longitudinal, radial ou tangentiel) du retrait volumique qui est la somme des trois retraits linéaires. On définit la rétractabilité volumique totale en % par le rapport:

$$R\% = 100 \times \frac{V_s - V_0}{V_0}$$

où R est la rétractabilité volumique totale

$V_s$  est le volume saturé

$V_0$  est le volume à l'état anhydre.

Le coefficient de rétractabilité est défini par la variation en % du volume du bois pour une variation de 1 % d'humidité. Comme on peut considérer qu'elle est une fonction linéaire de l'humidité jusqu'au point de saturation des fibres, le coefficient de rétractabilité est en fait la pente de la droite qui représente graphiquement la perte de volume :

$$C_R\% = \frac{R\%}{H_{sat}\%}$$

où  $C_R$  est le coefficient de rétractabilité

$R$  est le retrait volumétrique

$H_{sat}$  est l'humidité au point de saturation des fibres.

Les conséquences du retrait sont bien connues de l'industrie du séchage du bois. Le retrait provoque des déformations que l'on peut limiter mais pas éviter. On dit alors que le bois tire à cœur, tuile ou gauchit. Un retrait trop rapide entraîne également l'apparition de fentes et de gerces.

### **3 Bois et biodégradation**

Le bois, comme la plupart des matériaux issus d'organismes vivants, est sujet à un cycle de dégradation en vue de son recyclage par la nature. La biodégradation du bois peut se faire par l'intermédiaire de bactéries, d'insectes (termites etc...) ou par le biais de champignons. L'attaque par les champignons, ainsi que les défenses mises en oeuvre par l'arbre, font l'objet de ce paragraphe.

#### **3-1 Les différents types de champignons**

Les champignons capables de coloniser le matériau bois sont classés en deux grands groupes en fonction de leur aptitude à dégrader les constituants des tissus ligneux. Le premier groupe englobe les champignons responsables de la moisissure et du bleuissement qui ne catabolisent pas les composés essentiels du bois (lignine et cellulose) et ne dégradent pas les propriétés mécaniques. Les agents de pourriture, qui composent le deuxième groupe de champignons, possèdent une activité lignocellulolytique et détruisent le matériau. Dans le cas des pourritures, une dégradation apparemment légère suffit souvent à affaiblir considérablement les propriétés mécaniques du bois.

##### **3-1-1 Les moisissures et les champignons du bleuissement**

Les germes responsables de la moisissure et du bleuissement appartiennent généralement à la classe des Ascomycètes. Ils se développent aussi bien sur les résineux que sur les feuillus et se nourrissent de résidus cellulaires simples (sucres simples, amidon, reste de sève, etc...). Ces champignons présentent une activité lignocellulolytique très limitée et n'altèrent pas les propriétés mécaniques du substrat. Cependant, certains sont capables de décomposer la cellulose.



### 3-1-1-1 Les moisissures

L'intérêt porté à la présence des moisissures est grandissant dans le domaine de la construction. Ces champignons provoquent une modification de la couleur superficielle du bois (rouge, rose, jaune etc...) et peuvent dégager de mauvaises odeurs. La forte concentration de spores peut provoquer des allergies et des maladies chez les hommes et les animaux.

Les champignons imparfaits du genre *Penicillium* et *Aspergillus* sont les plus fréquemment rencontrés. Ils interviennent au cours des premières phases de la dégradation des tissus en supportant des conditions qui inhibent provisoirement le développement d'autres germes.

### 3-1-1-2 Les agents du bleuissement

Ces champignons pénètrent très profondément dans les zones non duraminisées où ils provoquent une détérioration d'aspect particulier (couleur bleue) qui déprécie la valeur marchande des bois concernés. Le développement de ces microorganismes dépend du taux d'humidité du bois, de la température et de l'approvisionnement en oxygène. Un taux d'humidité légèrement supérieur à 30% assure un approvisionnement en eau et en oxygène suffisant et engendre une croissance maximale du champignon. Le champignon est capable de survivre à de longues périodes de dessiccation et une réhumidification accidentelle de bois sec peut s'accompagner de bleuissement, suite à une reprise d'activité du champignon. Outre la résistance à la sécheresse, ces microorganismes tolèrent une gamme de température très large avec une limite supérieure comprise entre 32 et 40°C et une température optimale de croissance située entre 20 et 28°C selon le champignon.

### **3-1-2 Les agents de pourriture ou champignons lignolytiques**

Les champignons de décomposition du bois sont essentiellement du type Basidiomycètes et Ascomycètes. Le bois est une source naturelle de cellulose qui se trouve être un substrat privilégié des Basidiomycètes. En général, les champignons lignolytiques sont classés en trois familles: les pourritures cubiques, fibreuses et molles.

### 3-1-2-1 Les agents de pourriture cubique (ou brune)

Ce sont des Basidiomycètes qui dégradent préférentiellement les polysaccharides mais modifient également la structure de la lignine. La dégradation de la cellulose provoque un brunissement des parois cellulaires. Ces champignons parasitent surtout les résineux et provoquent, lors de la phase ultime de dégradation, un retrait anormal qui s'accompagne d'une déformation de la paroi cellulaire. Le bois se fissure à angle droit, délimitant ainsi des volumes plus ou moins cubiques.

### 3-1-2-2 Les agents de pourriture fibreuse (ou blanche)

Ils appartiennent également à la famille des Basidiomycètes et dégradent la lignine aussi bien que la cellulose. On les retrouve surtout chez les feuillus. La dégradation de la lignine provoque un blanchiment du substrat et lui confère une texture fibreuse due au maintien des fibres de cellulose qui s'accompagne d'un gonflement du matériau.

### 3-1-2-3 Les agents de pourriture molle

Ils regroupent des Ascomycètes et des champignons imparfaits, capables de dégrader les polysaccharides, la cellulose cristalline et la lignine. Les pourritures provoquent des cavités de lyse caractéristiques dans la paroi cellulaire. Ils colonisent indifféremment les résineux et les feuillus. L'activité de ces germes confère au bois une texture molle lorsqu'il est humide. La diminution de la résistance mécanique varie en fonction des germes.

## **3-2 Les mécanismes de dégradation du bois**

### **3-2-1 Dégradation de la cellulose**

Eriksson [ERIKSSON 76] a étudié les mécanismes de dégradation enzymatique de la cellulose par les agents de pourritures fibreuses et molles. Des molécules de glucose et de cellobiose sont libérées suite à l'action des exo 1,4  $\beta$ -glucanases et des endo 1,4  $\beta$ -glucanases.

Le cellobiose inhibe les cellulases citées auparavant et une cellobiohydrolase est nécessaire pour hydrolyser le cellobiose en glucose. La présence de sucres facilement assimilables réprime l'expression des cellulases.

Les champignons responsables de la pourriture cubique attaquent plus rapidement et plus intensément la cellulose amorphe que les pourritures fibreuses et molles. Les mécanismes de dégradation sont différents entre les divers types de pourritures. Les pourritures cubiques synthétisent du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) par oxydation des sucres simples qui, avec le fer présent en quantités suffisantes dans le bois, conduit à la lyse de la cellulose. L'acide oxalique sécrété par les champignons réduirait l'ion  $Fe^{3+}$  dominant dans le bois en ion  $Fe^{2+}$  dans le complexe  $H_2O_2/Fe^{2+}$ . La forme active est le radical hydroxyle  $OH\cdot$ . De plus, la cellulose dégradée par les pourritures cubiques est similaire à la cellulose oxydée par le réactif de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ). L'activité d'un agent dépolymérisant de petite taille est prouvée, cependant, l'hypothèse que  $H_2O_2$  en soit la source est parfois controversée.

L'attaque enzymatique est locale pour les agents de pourritures blanche et molle mais elle se produit à distance de l'hyphe pour les pourritures cubiques. Ces différences sont essentiellement liées au pouvoir de pénétration des agents dépolymérisants (enzymes ou complexe  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ).

### 3-2-2 Dégradation des hémicelluloses

Les mécanismes de dégradation des hémicelluloses mis en jeu par les différents types de pourritures sont identiques à ceux impliqués dans la dégradation de la cellulose par les pourritures fibreuses. Les hémicelluloses sont hydrolysées préférentiellement par des endoglucanases (mannases, xylanases) qui produisent des polymères de courtes chaînes finalement transformées en sucres simples par les glycosidases. La production des hémicellulases est régulée par la concentration en sucres simples.

### 3-2-3 Dégradation de la lignine

Les travaux entrepris sur l'agent de pourriture fibreuse *Phanerochaete chrysosporium* ont permis de mieux comprendre les mécanismes de dégradation de la lignine. Le système enzymatique de ce champignon n'est pas induit par le polymère ligneux. Il intervient au cours du métabolisme secondaire provoqué par la raréfaction des sources de carbone et d'azote. L'altération de la lignine par les germes responsables de la pourriture blanche commence peu après l'invasion du substrat lorsque la concentration en azote devient limitante. Les enzymes mises en jeu semblent être extracellulaires, oxydatives et non spécifiques. Elles provoquent une déméthylation des groupements méthoxyles de la lignine, des clivages dans et entre les unités phénylpropanes ainsi qu'une hydroxylation des cycles aromatiques. Parmi toutes ces enzymes, la lignine peroxydase semble jouer un rôle important alors que la laccase a beaucoup été étudiée en raison de son abondance et de sa facilité de purification. Les agents de pourriture fibreuse produisent également des peroxydases extracellulaires qui oxydent le polymère ligneux à distance en présence de  $H_2O_2$ .

Les pourritures cubiques utilisent peu la lignine en tant que substrat. Néanmoins, elles la dégradent faiblement en métabolisant du dioxyde de carbone par oxydation, déméthylation et ouverture des cycles aromatiques. Les pourritures cubiques ont montré une activité lignolytique limitée. Elles semblent capables de dégrader la lamelle mitoyenne de la paroi cellulaire mais provoquent une repolymérisation de complexes ligneux qui deviennent inutilisables par ces microorganismes.

Lorsque les pourritures molles [ERIKSSON 76] dégradent les lignines, on observe un dégagement de dioxyde de carbone provenant des chaînes latérales et des cycles aromatiques de la lignine. Dans un deuxième temps, le dégagement de dioxyde de carbone peut également être la conséquence de la dégradation des groupements méthoxyles. Les pourritures brunes et molles semblent avoir un mécanisme de dégradation similaire vis-à-vis de la lignine.

Lors de la dégradation des lignines par les pourritures fibreuses, la présence de cellulose, nécessaire ou non, reste controversée. Le catabolisme de la lignine dépend

également de facteurs climatiques: elle est dégradée plus rapidement par *Phanerochaete chrysosporium* lorsqu'elle est saturée en eau et l'atmosphère riche en oxygène.

En conclusion, il semble que les pourritures blanches sont capables de dégrader efficacement la quasi-totalité de la lignine alors que les pourritures brunes n'ont qu'une action limitée sur ce polymère. Les pourritures molles ont une efficacité intermédiaire.

La ligninolyse assure un rôle écologique primordial dans le recyclage du carbone. En effet, l'attaque de la lignine par les microorganismes démasque les polysaccharides beaucoup plus faciles à dégrader.

### 3-2-4 Spécificité de l'attaque fongique

La spécificité de l'attaque fongique varie suivant les champignons lignivores. Contrairement aux pourritures cubiques, les agents de pourriture fibreuse métabolisent rapidement la lignine et accessoirement la cellulose et les hémicelluloses. Ils attaquent surtout les feuillus moins riches en lignine que les résineux. Ce paradoxe s'explique par la différence de structure entre la lignine des Angiospermes et celle des Gymnospermes. En effet, les pourritures blanches utilisent plus facilement des radicaux de type syringyle, caractéristiques des lignines des feuillus. Ainsi, on a montré que *Coriolus versicolor*, agent de pourriture fibreuse, dégrade aussi faiblement un feuillu tropical riche en lignine gäiacycle qu'un résineux [HIGHLEY 73]. Highley conclut que les pourritures fibreuses et molles décomposent difficilement la lignine du type gäiacycle, ce qui explique leur faible croissance sur les résineux par rapport aux feuillus. Les pourritures cubiques ne sont pas inhibées par un taux de lignine élevé et dégradent les polysaccharides (cellulose et hémicellulose) par les mécanismes décrits précédemment.

La composition chimique des hémicelluloses semble expliquer la préférence des pourritures fibreuses et molles pour les feuillus et celle des pourritures cubiques pour les résineux. La présence de glucomannanes (hémicelluloses des résineux) favorise le développement des pourritures cubiques alors que les pourritures molles utilisent préférentiellement les xylanes (hémicelluloses des feuillus). Par conséquent, la nature des

hémicelluloses enrobant la cellulose joue un rôle déterminant lors de l'établissement des microorganismes dans le bois. On admet, en général, une préférence des pourritures brunes pour les gymnospermes (résineux). Les bois issus de résineux sont souvent utilisés dans le domaine de la construction. Les dommages biologiques majeurs dans le domaine des constructions en bois sont donc causés par les pourritures brunes. Les pourritures blanches qui attaquent plutôt les feuillus, offrent un large spectre de variétés. Les pourritures molles attaquent sélectivement les bois très humides où ne peuvent se développer les pourritures blanches et brunes.

### **3-2-5 Dégradation du bois**

La première étape, lors de la dégradation du bois par les champignons, est une intrusion au niveau des tissus végétaux riches en nutriments, suivie de la colonisation d'autres tissus (parois des cellules) par des filaments mycéliens. Dans un deuxième temps, les pourritures blanches sécrètent des enzymes dans les lumens des cellules qui décomposent les parois cellulaires. La couche S3 est la première à être touchée. La dégradation se poursuit ensuite au niveau des parois S2 et S1. Les parois attaquées par les pourritures blanches deviennent de plus en plus fines. Les pourritures brunes semblent s'attaquer uniquement à la couche S2 par la diffusion d'agents de dégradation qui pénètrent profondément dans les fibres. Ainsi, lors de la phase ultime de dégradation, la couche S3 est complètement détruite alors que la couche S1 révèle des dégâts mineurs.

### **3-3 Mécanismes de préservation et de protection du bois.**

Le bois est un matériau organique extrêmement durable lorsqu'on l'utilise correctement comme en témoignent les constructions en bois âgées de plusieurs centaines d'années. Seuls quelques microorganismes spécialisés (les pourritures dites supérieures) ont résolu l'énigme de la digestion biochimique rapide du bois.

Le contrôle effectif et économique de la dégradation du bois dans la plupart de ses utilisations est bien maîtrisé. Cependant, les informations nécessaires à une bonne utilisation du bois sont souvent méconnues des architectes, commerciaux et utilisateurs du bois.

### **3-3-1 Influence de l'environnement du champignon sur son développement**

Comme tout organisme vivant, les champignons ont des besoins élémentaires pour survivre et proliférer. Les principaux besoins élémentaires sont:

- un apport en eau (présence d'eau libre à la surface des lumens)
- un apport d'oxygène (une atmosphère relativement pauvre en oxygène pour la plupart des champignons, voire très pauvre en oxygène pour quelques champignons anaérobies)
- une température favorable (entre 15°C et 45°C)
- un substrat digeste source d'énergie et de nutriments
- un pH favorable (entre 3 et 6)
- des facteurs chimiques de croissance (composés azotés, vitamines et éléments essentiels).

#### **3-3-1-1 Teneur en eau**

La présence d'eau contribue à la croissance des champignons à plusieurs niveaux. Le simple fait de diminuer le taux d'humidité du bois constitue bien souvent un moyen de lutte efficace contre les champignons lignolytiques.

L'eau est un des réactants lors de l'hydrolyse des carbohydrates par les enzymes hydrolytiques produites par les champignons. L'absence d'eau gêne considérablement la dépolymérisation des chaînes de cellulose et d'hémicelluloses.

La dégradation par les pourritures est un processus exocellulaire qui requiert la présence d'un milieu (l'eau) permettant la diffusion des enzymes de dégradation et la solubilisation du substrat. L'eau est de plus un solvant indispensable pour la plupart des enzymes. Elle permet la formation de suspensions colloïdales qui sont vitales pour le fonctionnement du cytoplasme de toute forme vivante.

Enfin, lors du séchage, on assiste à un retrait important dans les plans radial et tangentiel du bois. Lors d'une reprise d'humidité, les vaisseaux capillaires s'élargissent et

permettent la pénétration en profondeur d'eau libre et d'enzymes digestives (de larges macromolécules composées de protéines) dans le bois.

Il est donc important de connaître le taux limite d'humidité au-dessous duquel on évite l'attaque des pourritures, ainsi que l'effet des cycles de séchage et de réhumidification du bois. Il est difficile de répondre à ces questions car il existe des gradients importants d'humidité à l'intérieur du bois et les champignons métabolisent eux-mêmes de l'eau durant la décomposition du bois. Les réponses des microorganismes à l'humidité sont très variables, ce qui entraîne des taux critiques d'humidité hétérogènes selon les champignons étudiés. Néanmoins, on admet qu'un taux d'humidité du bois inférieur à 20% rend le développement de pourritures extrêmement difficile.

La plupart des champignons sont incapables de se développer dans du bois saturé en eau. La raison principale est que ces organismes sont aérobies stricts et requièrent un taux d'oxygène minimal pour survivre et proliférer. Lorsque l'eau emplit les lumens, le taux d'oxygène chute et devient très vite limitant (l'eau ne contient que quelques ppm d'oxygène). Si la plupart des champignons arrivent à survivre dans ces conditions, seules les pourritures molles continuent à attaquer le bois. On assiste souvent à une invasion du bois par les bactéries anaérobies lorsqu'il est submergé. Le taux optimal de croissance pour les pourritures est compris entre 40% et 80% d'humidité.

#### 3-3-1-2 Teneur en oxygène

La plupart des pourritures sont aérobies strictes. Plusieurs réactions métaboliques requièrent de l'oxygène libre (l'oxygène atmosphérique étant, par exemple, un réactant lors de la respiration). Certains champignons arrivent à tirer directement de l'énergie des composés chimiques du bois par fermentation. Le taux d'oxygène nécessaire à la fermentation est très faible et parfois nul. Ces organismes sont encore qualifiés d'anaérobies facultatifs. Contrairement à la respiration, la fermentation ne tire pas le maximum d'énergie du glucose qui n'est que partiellement métabolisé. Le taux d'oxygène optimal n'est que de quelques pour cent pour la plupart des pourritures aérobies.



### 3-3-1-3 Effet de la température

La température a un effet direct sur la plupart des métabolismes enzymatiques élémentaires des champignons (digestion, assimilation, respiration, translocation ...).

La température accroît les cinétiques de réactions tant qu'il n'y a pas de dénaturation des enzymes. La vitesse spécifique de croissance est multipliée par deux lorsque la température augmente de 10°C. En général, la température à ne pas dépasser est de 45°C et la température idéale de croissance est proche de 20°C pour la plupart des pourritures.

### 3-3-1-4 Effet du substrat

Etant des hétérotrophes, les champignons nécessitent un apport de nourriture ou un substrat qui répond à trois besoins majeurs en:

- énergie par oxydation des composés carbonés
- nutriments pour la synthèse des nombreux composés nécessaires à leur croissance et leur développement (nucléotides, enzymes, protéines, lipides etc...)
- vitamines, oligoéléments, dioxyde de carbone, azote.

Le substrat ne doit pas contenir des inhibiteurs de croissance et l'accès physique des enzymes microbiennes aux constituants du substrat doit être suffisant.

### 3-3-1-5 Effet du pH

Le pH externe peut affecter la disponibilité du substrat. Il agit également sur les cinétiques des réactions enzymatiques, sur la stabilité des exoenzymes, sur la perméabilité des cellules et sur la solubilité des éléments minéraux et des vitamines. En général, le pH doit se situer entre 3 et 6. Le pH optimal est, dans la plupart des cas, proche de 5.

### **3-3-2 Durabilité naturelle du bois**

Le premier principe de la préservation contre les attaques biologiques est l'utilisation du bois naturellement résistant ou chimiquement traité lorsque les conditions d'utilisation sont défavorables (humidité non contrôlée par exemple).

Les avantages de la mise en oeuvre de bois naturellement durables sont connus depuis longtemps. Les Phéniciens utilisaient systématiquement des cèdres très résistants aux attaques biologiques. La surexploitation de ces forêts naturelles a, par ailleurs, largement contribué à la déforestation des régions méditerranéennes. Les Phéniciens ont également différencié le bois d'aubier du bois de coeur (duramen) plus résistant. Cette durabilité est liée à la richesse de ces bois en tannins.

Le terme 'durabilité' est utilisé commercialement pour décrire une résistance accrue du bois aux dégradations biologiques (champignons mais aussi insectes et dégradation marine). Plusieurs facteurs peuvent conduire à la durabilité d'un bois, tels que le potentiel génétique de l'arbre, son âge et l'environnement dans lequel il se développe.

#### **3-3-2-1 Variation de la durabilité entre différents bois**

On observe des comportements et des résistances très hétérogènes entre les différentes espèces de bois. Certains sont attaqués au bout de quelques semaines alors que d'autres résistent plus de 50 ans (cèdre rouge).

A l'intérieur d'un même arbre, on observe une différence de durabilité entre l'aubier et le coeur, plus résistant. En général, la résistance à la pourriture augmente du cambium à l'interface bois d'aubier/bois de coeur en raison d'un taux croissant de tannins puis diminue de cette interface jusqu'à la moelle de l'arbre. Ceci semble être dû à une désintoxication naturelle du bois de coeur par une oxydation des composés extractibles. La durabilité varie également le long du tronc. Le bois situé à la base de l'arbre est plus durable que celui de la cime.

### 3-3-2-2 Principaux facteurs modifiant la durabilité

La grande hétérogénéité entre les espèces témoigne d'un nombre important de facteurs liés à la durabilité du bois. Il semble que le plus important d'entre eux soit la nature et la quantité des composés extractibles. Ce point sera discuté plus en détail un peu plus loin.

#### Lignification

La lignification est un processus fondamental dans le développement des plantes dites supérieures qui facilite la croissance verticale par un renforcement des tissus. En outre, la lignine est le premier rempart physique, à l'échelle moléculaire, contre les destructions causées par les microorganismes et constitue donc la principale défense passive des plantes contre les attaques biologiques.

Le type et la quantité de lignine ont une influence significative sur la vitesse de dégradation et les types de champignons capables de coloniser le bois. Les taux de lignine sont très fluctuants entre les espèces et à l'intérieur d'un même arbre. Ainsi, la paroi primaire et la lamelle moyenne, riches en lignine, sont les plus résistantes aux attaques microbiennes.

#### Influence de la vitesse de croissance de l'arbre

Beaucoup d'utilisateurs ont suggéré que le bois coupé au printemps est plus susceptible aux attaques biologiques en raison d'un taux important de glucides facilement métabolisables. Ainsi, le bois coupé en hiver serait plus résistant aux champignons. Bien que ces résultats n'aient pas été vérifiés, le bois coupé en hiver semble plus résistant aux pourritures et aux décolorations. L'utilisation de fertilisants azotés augmente la proportion d'aubier, ce qui rend le bois plus vulnérable aux attaques biologiques, tout comme un climat chaud qui accélère la croissance de l'arbre.

### 3-3-2-3 Rôle des extractibles

La durabilité naturelle des bois est principalement due à la présence de molécules libres toxiques qui se forment et se déposent dans le bois de cœur.

Les glucides synthétisés par les cellules vivantes sont transportés à l'interface aubier/duramen où ces molécules sont converties en de nombreux composés phénoliques. La mort cellulaire du bois d'aubier reste un phénomène peu connu. Certains auteurs pensent que l'accumulation de substances toxiques dans les cellules vivantes proches de l'interface aubier/duramen provoque la mort de celles-ci et l'extension du bois de coeur.

Les composés phénoliques ainsi formés diffusent dans les trachéides environnantes, dans les fibres et sont finalement absorbés dans les parois des cellules. Certaines espèces produisent une batterie de composés toxiques pour les pourritures et les insectes. D'autres espèces produisent très peu de composés phénoliques. Le bois de coeur est pratiquement absent dans ces bois, bien que la plupart des cellules soient mortes. Leur durabilité est, en général, très faible.

Les extractibles responsables de la durabilité du bois sont classés en 3 groupes: les polyphénols (dont des tannins), les terpenoïdes et les tropolones.

### Les polyphénols

Les polyphénols, essentiellement des stilbènes et des flavonoïdes, sont des composés extractibles que l'on retrouve dans la plupart des essences. Les duramens des pins contiennent un stilbène (la pinosylvine) et son éther monométhylé, qui sont les principaux agents de préservation de ces bois. Les stilbènes extraits sont toxiques pour les bactéries, champignons et insectes. Les flavonoïdes renferment d'importantes phytoalexines (composés synthétisés par les plantes en réponse à une attaque microbienne) ainsi que de la quercétine et de la taxifoline.

### Les tropolones

Des composés extraits des bois de coeur, les tropolones, ont été très étudiés en raison de leur impact sur la durabilité du bois. Ces composés cycliques à 7 atomes sont spécifiques de la famille des '*Cupressaceae*'. Les tropolones dérivent des terpènes synthétisés à partir de l'acétyl-coenzyme A. Elles englobent plusieurs isomères de la thujaplicine. Le rôle de composés tels que l'acide thujique et la  $\beta$ -thujaplicine dans la durabilité semble fondamental. Les tropolones sont les composés les plus toxiques que l'on rencontre dans le bois. Leur

efficacité est comparable à celle des fongicides commerciaux utilisés dans la préservation du bois [RUDMAN 62].

### Les tannins

Les tannins sont des extractibles que l'on retrouve surtout dans l'écorce de la plupart des essences. Les tannins végétaux ont surtout été utilisés pour convertir les peaux animales en cuir, en raison de leur aptitude à précipiter et à solubiliser les protéines de la peau. Les tannins sont des polymères complexes encore appelés proanthocyanidines. Leur utilisation en tant qu'agent de préservation du bois a été étudiée et reste limitée (faible toxicité et solubilité importante dans l'eau).

### Les terpènes

Les terpènes, dérivés de la condensation d'unités isoprènes, composent en grande partie les résines des conifères. Leur rôle dans la durabilité du bois reste ambigu. Les terpènes se concentrent, dans la plupart des cas, dans les canaux résinifères. La production massive de résines est une réponse (encore mal comprise) suite à une infection ou à une blessure des pins. Les monoterpènes volatils ont longtemps été considérés comme fongicides. Ceci est sujet à controverse aujourd'hui [PRIOR 76]. Les acides terpéniques semblent être toxiques alors que les oléorésines ne semblent avoir aucun effet fongicide. Certains monoterpènes [FRIES 73] semblent même stimuler certains champignons.

## **3-3-3 Protection chimique du bois**

Le traitement chimique du bois est parfois nécessaire contre les agents de biodégradation afin d'obtenir des durées de service économiquement viables.

Historiquement, la Marine a joué un rôle très important dans le domaine de la préservation du bois. Les coques des bateaux, bien que construites à l'aide de bois réputés durables, ont été enduites de créosote à partir de 1830. Depuis, les techniques de préservation n'ont cessé de s'améliorer.

### 3-3-3-1 Préservation à court terme.

Le bois fraîchement coupé est potentiellement susceptible d'être attaqué par les pourritures tant qu'il ne subit pas un séchage (humidité inférieure au point de saturation des fibres). La dégradation de grumes fraîchement coupées dans les régions chaudes et humides pose un réel problème. La protection de ces grumes se fait par immersion ou utilisation d'un spray fongicide afin de protéger le bois en surface. Cette barrière fongicide permet de préserver le bois à court terme (5 à 6 mois). Le produit chimique généralement utilisé est un sel de pentachlorophénol qui a l'avantage d'être peu onéreux et de posséder une large gamme toxique. Malheureusement, les sels de pentachlorophénol sont générateurs de puissants polluants. L'utilisation de ce produit a été interdite dans de nombreux pays. Des produits tels que le Cu-8-quinolinolate, le thiocyanométhylthiobenzothiazole et le 3-iodopropynyl butylcarbamate sont actuellement utilisés.

### 3-3-3-2 Préservation à long terme

La préservation du bois à long terme requiert un traitement plus poussé que la préservation à court terme. Ces traitements sont divisés en deux classes selon qu'ils s'effectuent sous pression ou non.

Les traitements sans mise en oeuvre de la pression sont essentiellement des immersions, des brossages, des trempages ou l'utilisation de spray. Ils ne permettent pas une préservation à long terme lorsque le bois est en contact avec le sol. Ces procédés sont adaptés au traitement de fenêtres et de portes. Les produits issus de ces procédés sont facilement pénétrés par l'eau. Les traitements sont souvent hétérogènes et pas assez sûrs lors de la construction d'édifices coûteux en bois.

Une préservation longue et sûre peut être mise en oeuvre à l'aide des traitements sous pression. Lorsque ce traitement est effectué de façon correcte, le bois est traité en profondeur et de manière plus homogène. Les traitements sous pression comprennent en gros trois procédés.

Le traitement par voie thermique utilise la formation naturelle de petits gradients de pression à l'intérieur du bois qui font pénétrer la solution de préservation. Le bois est placé dans un réservoir rempli de solution fongicide puis, le tout est chauffé à une température comprise entre 65 et 110°C pendant 26 à 48 heures. Après la chauffe, le liquide chaud est remplacé par une solution froide par pompage. Le différentiel de température induit un gradient de pression qui force la solution froide à pénétrer le bois.

Les deux autres procédés, encore appelés procédés 'cellules vides' et 'cellules pleines', requièrent un équipement plus lourd. Le procédé Bethell (1839), ou procédé 'cellules pleines', se déroule en deux étapes. Tout d'abord, le bois est soumis à un vide de façon à éliminer le maximum d'air. Ensuite, la solution de préservation est introduite puis littéralement poussée dans le bois par l'accroissement de la pression externe (pression pouvant atteindre 1400 kPa) jusqu'à ce que la quantité souhaitée de produit soit entrée dans le bois. Lorsque cette quantité est atteinte, on diminue la pression et l'on récupère le bois traité qui relargue une partie de la solution de préservation. Ce procédé est utilisé lors de l'imprégnation des piliers de digues à l'aide de créosote. Dans le procédé Rueping, ou 'cellules vides', la première phase (mise en oeuvre du vide) est supprimée. On applique une pression afin de faire entrer la quantité souhaitée de produit avant de rediminuer la pression. Le phénomène de relargage est plus important dans le procédé Rueping. Ce procédé est mis en oeuvre dans le cas d'utilisations terrestres.

D'autres procédés ont été mis en oeuvre, comme le procédé LPG (liquefied petroleum gas), mais restent marginaux.

Les produits chimiques utilisés dans ces procédés sont peu nombreux. On les classe en deux catégories: les produits organiques et les produits en phase aqueuse.

Les produits organiques imprègnent mieux le bois en diminuant les tensions superficielles bois/produits. Les produits organiques sont, en général, la créosote, le pentachlorophénol, le naphthénate de cuivre, l'oxyde de tributylétain et le Cu-8-quinolinolate.

L'avantage des phases aqueuses est l'absence de solvants et, de plus, la surface du bois reste propre et peut encore être peinte. Les solutions aqueuses ont très largement été utilisées

depuis leur développement dans les années 1930. Les produits les plus utilisés ont été les sels de chrome, cuivre et arsenic (CCA). Des solutions ammoniacales de cuivre, zinc et arsenic (ACZA), ainsi que les chlorures de chrome et de zinc (CCZ) ont également été utilisés. Les formulations appelées 'boron', 'penta' et créosote ne sont pratiquement plus utilisées de nos jours.

### 3-3-3-3 Problèmes liés à la protection par voie chimique

Le produit le plus largement utilisé en terme de préservation est le CCA. La nature des sels utilisés peut varier d'un pays à l'autre; la formulation aux USA étant, par exemple,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\text{CuO}$   $\text{As}_2\text{O}_5$ . Le cuivre et l'arsenic sont d'excellents fongicides. L'arsenic est un inhibiteur de la synthèse de l'ATP (adénosine triphosphate), ce qui le rend toxique envers tous les parasites du bois. Le chrome, quant à lui, possède une forte affinité pour la lignine avec laquelle il forme un complexe stable. Ceci permet la rétention du cuivre et de l'arsenic à l'intérieur du bois.

Cependant, les bois traités au CCA, ACZA et CCZ posent des problèmes écologiques. Ils relarguent, par lixiviation, une partie des produits toxiques dans la faune et la flore auxiliaires. De plus, le manque de spécificité de ces produits (fongicide, insecticide, herbicide, algicide) conduit à la destruction d'organismes qui régulent les écosystèmes.

Les produits de préservation sont rarement inoffensifs pour l'homme qui les manipule. Les solvants organiques sont inflammables et hautement toxiques. Leur manipulation requiert un personnel qualifié et des ateliers réglementés.

Le contact avec le produit fini, peut, en cas d'utilisation non soigneuse, entraîner des risques pour la santé. Enfin, l'absence d'une filière de recyclage ou de récupération de ces produits potentiellement toxiques, en cas de combustion par exemple, pose un problème écologique majeur.





# **CHAPITRE II**

**RETIFICATION ET TRAITEMENTS  
THERMIQUES DU BOIS.  
BIBLIOGRAPHIE.**



## II. Rétification et traitements thermiques du bois. Bibliographie

### 1 Introduction

Comme nous l'avons souligné au cours du chapitre précédent, le bois est un mélange complexe de diverses molécules possédant des liaisons chimiques plus ou moins fragiles. Un traitement thermique suffisamment énergétique pourra rompre certaines liaisons, en modifier d'autres et conduire à des réarrangements accompagnés de départs de produits volatils. Les réactions chimiques mises en jeu sont donc très nombreuses et très complexes. On peut envisager des réactions d'élimination, de substitution ou encore de recombinaison. Les dégagements de produits volatils qui accompagnent ces dégradations peuvent catalyser certaines réactions ou se recombinaison avec d'autres composés présents dans le matériau.

La pyrolyse du bois est un procédé ancien et ses applications sont aussi nombreuses que variées. La plus connue et la plus répandue est la production de charbon. L'arrivée de nouveaux combustibles fossiles (pétrole et gaz naturel) au début du siècle, a entraîné un déclin du charbon et la recherche dans le domaine de la pyrolyse du bois s'en est ressentie.

Dans les années 70, les crises pétrolières ont fortement stimulé les recherches afin de produire un carburant de substitution par pyrolyse de la biomasse. Les nombreux programmes de recherche développés à cette période ont permis de mieux connaître les mécanismes de dégradation du bois au cours de la pyrolyse. Les publications concernant la pyrolyse haute température du bois (pyrolyse dite destructive) sont très nombreuses et les avancées scientifiques dans le domaine du bois, importantes. Un autre domaine très étudié est celui du séchage du bois par traitement thermique (principalement des traitements à basse température).

Il convient, à présent, de bien définir ce qu'est la pyrolyse du bois. Au sens strict, la pyrolyse du bois est l'action de la chaleur en l'absence d'agent oxydant. Tout au long de ce mémoire, les traitements thermiques sont donc effectués en l'absence d'air ou d'oxygène sauf indication contraire.

Le traitement thermique du bois conduit à 3 principaux produits: le résidu solide, parfois appelé charbon, un résidu liquide (jus de pyrolyse) et des gaz incondensables.

Dans un premier temps, nous allons rappeler les principales modifications physico-chimiques observées lors de la pyrolyse du bois. Nous aborderons ensuite de façon plus spécifique le traitement de réтификаtion.

## **2 Modifications physico-chimiques lors de la pyrolyse**

### **2-1 Impact sur le bois**

Une pyrolyse menée à haute température ( $>200^{\circ}\text{C}$ ) modifie profondément la composition chimique du bois bien que ses organisations macroscopique et microscopique semblent peu affectées à des températures inférieures à  $300^{\circ}\text{C}$  [AVAT 93].

#### **2-1-1 Le séchage**

La première conséquence de la pyrolyse est la perte d'eau (eau libre puis eau liée). Cette perte est observée pour des températures légèrement supérieures à  $100^{\circ}\text{C}$  et devient très rapide pour des températures plus élevées. C'est la phase dite de séchage, bien connue des producteurs et utilisateurs de la filière bois. Ce traitement, d'apparence simple, a pour but de réduire le taux d'humidité (le taux d'humidité final est en général inférieur à 20%). Une faible teneur en eau a l'avantage de diminuer l'hygroscopie du bois, d'améliorer sa stabilité dimensionnelle et sa conservation dans le temps (les microorganismes se développant bien plus difficilement à de faibles taux d'humidité). La phase de séchage s'accompagne généralement du phénomène de retrait, de gauchissement et de tuilage des échantillons massifs. Des fentes, plus ou moins nombreuses et importantes suivant le mode de séchage, apparaissent dans le matériau.

L'amélioration du séchage du bois est un domaine de recherche important. Les études menées ces dernières années soulèvent le problème des effluents liquides de séchage. Le départ de produits organiques durant le séchage ne peut être évité [BECKER 95] et seul un séchage à la vapeur en circuit fermé permet le contrôle des rejets lors du séchage du bois. Marutzky [MARUTZKY 77] étudie l'influence du départ de formaldéhyde durant le séchage. Les expériences tendent à prouver que la cellulose et la lignine seraient à l'origine de ce phénomène. Le potentiel toxique et mutagénique des rejets de séchage du bois ont également fait l'objet d'études [SINGER 95] [RICE 96].

L'eau agissant en tant que plastifiant, les caractéristiques mécaniques du matériau sont modifiées [LAANTERA 93]. La composition chimique du matériau ne semble néanmoins pas affectée. Depuis quelques années se développent des traitements à la vapeur haute température qui évitent l'amorce de fissures et réduisent considérablement le temps de séchage [GONET 87]. Les températures utilisées varient de 110°C à 140-160°C [BJÖRK 95].

### **2-1-2 Pyrolyse, gazéification**

Des traitements thermiques plus poussés (de 200 à 1000°C) induisent de profonds changements physico-chimiques. La pyrolyse du bois s'inscrit dans le cadre plus global de l'utilisation énergétique de la biomasse [MASCHIO 92]. Dans cette optique, la pyrolyse semble être la voie la plus prometteuse.

La pyrolyse destructive du bois est obtenue à partir de 400°C. C'est à cette température que les réactions chimiques deviennent réellement exothermiques [CAPART 88] et que la perte de masse devient importante. La faisabilité technique de la pyrolyse du bois a été prouvée. En considérant le prix du pétrole, le prix d'une unité de production énergétique via la pyrolyse du bois est le double de celle par voie fossile en 1988. Les différents types de procédé (pyrolyse classique, pyrolyse rapide, pyrolyse éclair ...) mènent à différents produits.

Les études récentes [ELLIOT 85] visent surtout à optimiser les procédés existants en augmentant les rendements et en améliorant la qualité des produits obtenus. Les cinétiques des réactions sont particulièrement affectées par les paramètres tels que la température de traitement, le temps de séjour, l'essence du bois, la granulométrie de la charge... Le type de procédé influe sur la quantité relative de produit solide, liquide et gazeux. La pyrolyse éclair conduit à un rendement faible en résidu solide et à un rendement plus important en produits liquides. L'utilisation des fuels liquides étant la plus attractive, les recherches concernant la pyrolyse éclair restent importantes.

Lors des traitements à très haute température (>600°C) [ALEN 95], le bois est utilisé en tant que matière première pour la production de combustibles plus performants (charbon, gaz, liquide pyroligneux) [MASCHIO 92]. Les réactions chimiques sont extrêmement

complexes et sans intérêt dans le contexte de cette étude. Cette utilisation purement énergétique du bois, étudiée avec enthousiasme dans les années 70, est aujourd'hui délaissée. En effet, d'un point de vue économique et thermodynamique, la combustion directe du bois est plus avantageuse que les traitements proposés (gazéification).

Une pyrolyse ménagée du bois (<300°C) évite la destruction de la matière ligneuse [PAKDEL 89] [KALKREUTH 86] et conduit à un matériau modifié. Une analyse par DRIFT (réflexion diffuse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) d'un résidu solide de pyrolyse à 263°C permet de constater que le matériau obtenu conserve une nature chimique très proche de celle du bois [PAKDEL 89]. A plus basse température, une pyrolyse sous vide provoque une modification du matériau dès 225°C. Le matériau obtenu (pyrolyse sous vide à 400°C) est comparable à un charbon de rang semi-anthracite [KALKREUTH 86].

Notons ici que le bois est bien plus qu'une simple juxtaposition de trois polymères (cellulose, hémicelluloses et lignines). Son comportement ne peut être modélisé en l'assimilant à une association en proportions variables de ses principaux constituants: ils sont trop étroitement liés au sein de la structure cellulaire pour être considérés comme indépendants. Cependant, une compréhension globale des phénomènes passe par une étude des dégradations thermiques de ses constituants [SHAFIZADEH 71]. En première approximation, on peut considérer la pyrolyse du bois comme une décomposition discrète de ses trois principaux constituants: les hémicelluloses, la cellulose et la lignine [ZERIOUH 95].

## **2-2 Impact sur la cellulose**

Le comportement de la cellulose, lors de divers traitements thermiques, a été largement étudié dans le cadre de la chimie du textile. La cellulose se décompose à partir de 300°C sous atmosphère neutre ou non oxydante. Une analyse thermogravimétrique indique une perte de masse brutale de la cellulose qui commence bien après celle observée au cours de la pyrolyse du bois. Les études cinétiques [VOVELLE 86] montrent que la dégradation du bois se fait en deux étapes. La destruction de la cellulose constitue la deuxième étape lors de la dégradation thermique du bois. On observe également par ATD (analyse thermique différentielle) un faible endotherme aux alentours de 100°C (perte d'eau adsorbée) suivi d'un important pic



endothermique juste après 300°C [KALOUSTIAN 96] qui s'accompagne d'une perte de masse importante. Une combustion de la cellulose sous air fait apparaître un pic exothermique supplémentaire à plus basse température dû à des phénomènes d'oxydation. La présence de radicaux libres à des températures inférieures à 300°C semble indiquer qu'une première étape de dépolymérisation précède la dégradation thermique proprement dite [BEALL 70]. Le degré de cristallinité semble relativement constant jusqu'à des pertes de masse de l'ordre de 50%.

Le produit majoritaire de décomposition de la cellulose est le 1,6 anhydro- $\beta$ -glucopyrannose (lévoglucoane) dont le rendement peut atteindre 60% si l'on travaille sous pression réduite. Des réactions secondaires à plus hautes températures conduisent, par déshydratation, à des dérivés du furanne et du pyranne [HIRATA 74]. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de la phase liquide (jus pyroligneux) révèle la présence de plus de 80 composés lors de pyrolyses plus poussées (600-650°C). Au-delà de 300°C, le caractère aromatique du résidu solide est de plus en plus marqué.

### ***2-3 Impact sur la lignine***

Comme dans tous les travaux ayant trait à la lignine, les résultats obtenus sont sensibles au mode de préparation et au type de lignine utilisée [DOMANSKY 62] [LAPIERRE 86]. Les propriétés thermiques de la lignine à l'intérieur du bois semblent être assez différentes de celles observées lors de l'investigation de lignines extraites. Ceci est essentiellement dû au lien intime entre la lignine et les polysaccharides du bois (complexe lignines-carbohydrides). Peu d'études prennent en compte les phénomènes d'interactions entre la lignine et les autres polymères du bois.

Contrairement à la cellulose, la décomposition thermique de la lignine est lente et progressive [BEALL 70]. Elle débute vers 200°C et se termine au-delà de 400°C [KALOUSTIAN 96]. La perte de masse observée par ATD est progressive et la masse du résidu solide peut représenter plus de 50% du produit initial à 500°C.

Une étude par spectroscopie infrarouge du résidu met en évidence une baisse des liaisons hydrogène et carbone-oxygène dès 275°C (disparition complète à 375°C). Le liquide

obtenu contient du méthanol (certainement dû aux groupements méthoxyles), de l'acide acétique et de l'acide formique [FENGEL 73]. Le résidu solide est très riche en composés phénoliques dérivés des monomères constitutifs de la lignine.

Une pyrolyse éclair de lignines à 450°C [FAIX 90] conduit à de nombreux fragments constitués de dérivés des trois monomères de départ. Ceci confirme la stabilité thermique de la lignine à haute température qui ne subit que des réactions de dépolymérisations avec départ de fragments volatils (méthanol).

Dans la plupart de ces études, le mode d'extraction entraîne une fragilisation thermique du matériau étudié. Les lignines extraites se décomposent à des températures plus basses que les lignines présentes dans le bois, comme en témoignent les analyses thermogravimétriques. Le mode d'extraction peut entraîner une dépolymérisation partielle de la lignine.

## **2-4 Impact sur les hémicelluloses**

Les hémicelluloses sont des polysaccharides thermiquement sensibles. Pourtant, les mécanismes conduisant à leurs dégradations thermiques sont les moins bien connus. L'étude des différents types d'hémicelluloses est encore plus rare. On ne trouve que peu d'informations quantitatives lors de leur pyrolyse.

Les hémicelluloses ont un comportement thermique différent de la cellulose et des lignines au cours de la phase de séchage. Une analyse par ATD met en évidence un pic endothermique de séchage plus profond et plus large que celui des autres polymères du bois.

La modification des hémicelluloses débute vers 180°C par une dépolymérisation massive. On observe des pertes de masse importantes par ATG dès 200°C pour les xylanes et les glucomannanes [BEALL 70]. La première étape semble être la décomposition des molécules d'acide 4-O-méthyl glucuronique (entre 232 et 245°C). La pyrolyse des pentosanes (xylose et arabinose) conduit à la production du furfural et de ses dérivés (de 245 à 267°C). Les produits volatils détectés sont l'eau, l'acide acétique, l'acide formique et le méthanol. Les

gaz incondensables se composent de monoxyde et de dioxyde de carbone. La décomposition est complète à 275°C. La destruction des hémicelluloses semble fragiliser la résistance thermique de la cellulose [KOLLMANN 65]. Les hémicelluloses des résineux semblent plus résistantes au traitement thermique. Shimizu et al. [SHIMIZU 68] ont étudié les mécanismes de dégradation du xylane entre 200°C et 300°C. Ils mettent en évidence la dépolymérisation du xylane ainsi que la recondensation de produits de pyrolyse par formation de ponts énoliques. La dépolymérisation du xylane s'opère par des coupures aléatoires le long de la chaîne de polysaccharides et suit une loi cinétique d'ordre 1 [SHIMIZU 71]. D'autres auteurs ([EBRINGEROVA 76] constatent également une dépolymérisation des xylanes dès 100°C ainsi qu'une formation de ponts intramoléculaires (formation de  $\gamma$ -lactones, d'acides uroniques et de cétones) et intermoléculaires (esters) lors d'une pyrolyse à 200°C.

### **2-5 Le rôle des extractibles**

Les extractibles semblent jouer le rôle de catalyseurs [AVAT 89], tout au moins au début de la pyrolyse. A partir de 300°C, les extractibles inhibent les réactions de dégradation thermique [ROY 90]. La quantité de molécules extractibles varie au cours de la pyrolyse: certaines molécules sont volatilisées alors que d'autres apparaissent suite à la dégradation de molécules plus importantes [KILCULLEN 95].

Le rôle exact des composés extractibles au cours du procédé de réтификаtion est néanmoins très mal connu.

### **3 Le procédé de réтификаion**

#### **3-1 Description du procédé**

La réтификаion du bois est un procédé de traitement thermique développé par l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne qui a pour but l'amélioration des caractéristiques de celui-ci [GUYONNET 94]. Des brevets ont été déposés par ARMINES [GUYONNET 86] et les licences ont été cédées à la société N.O.W.(New Option Wood).

##### **3-1-1 Conditions opératoires**

Une pyrolyse ménagée entre 200 et 250°C sous atmosphère contrôlée, permet d'améliorer la stabilité dimensionnelle, de réduire l'hygroscopie et d'augmenter la résistance aux agents de dégradation du bois [BOURGOIS 88]. Le procédé de réтификаion met en œuvre trois étapes:

- une phase de séchage entre 20 et 120°C
- une phase de relaxation du bois massif (passage des transitions vitreuses des différents polymères) entre 150°C et 200°C qui s'accompagne vraisemblablement d'une dépolymérisation des polysaccharides
- une phase de destruction des hémicelluloses et de modifications des lignines entre 230°C et 250°C.

Pour les échantillons massifs, la montée en température (fig. II-3-1) se fait par paliers (de 20 à 80°C, puis de 80°C à 160°C et finalement de 160 à 230-250°C). L'atmosphère créée lors du séchage et du palier à 160°C est enrichie d'eau et de dioxyde de carbone. Seule la phase de refroidissement se fait sous atmosphère neutre (azote).

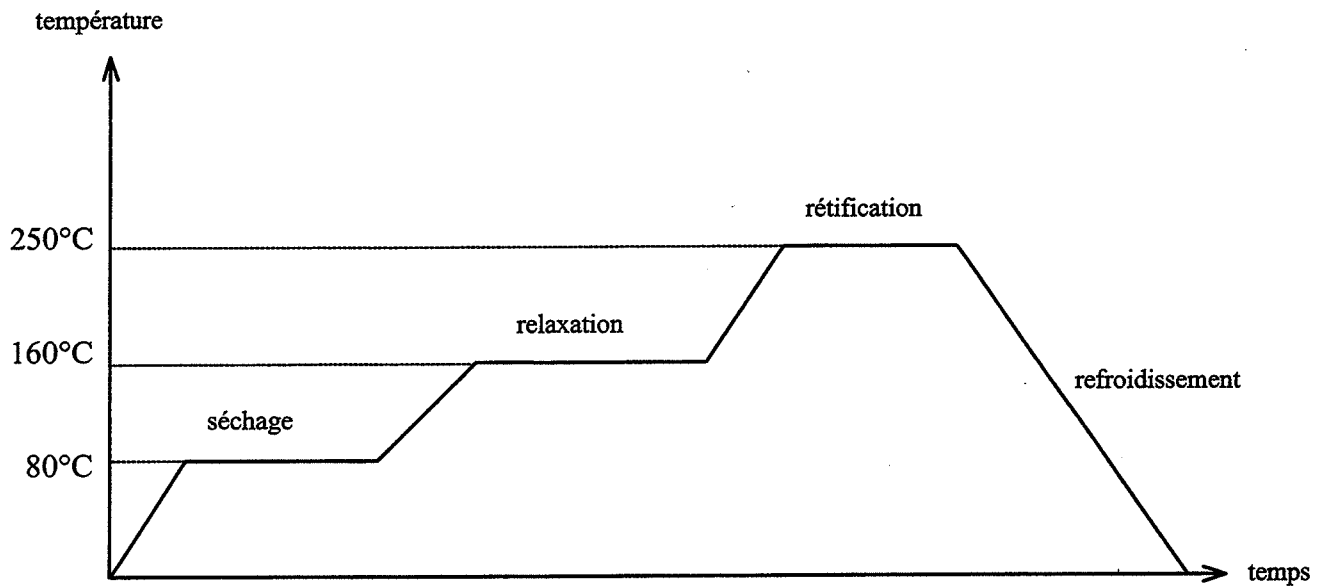


Fig. II-3-1 Profil de température type lors du traitement thermique d'échantillons massifs

Les paramètres qui influent le procédé sont essentiellement l'essence du bois traité, le taux d'humidité initial, la température de traitement, le taux d'oxygène, le temps de séjour, la géométrie et la taille de la charge.

Les phénomènes de transfert de chaleur et de diffusion des espèces chimiques au sein de l'échantillon massif ont un impact très important sur le déroulement de la pyrolyse [BOHNKE 93]. En effet, le bois étant un conducteur thermique médiocre et la montée en température d'une charge constituée de bois à l'état massif est très lente. En conséquence, le profil de température au sein de la charge est différent de celle du four. Des capteurs adéquats (thermocouples à l'intérieur du bois ou capteurs répondant aux gaz de pyrolyse) sont nécessaires pour suivre et contrôler les réactions chimiques lors de la réification. Une épaisseur importante du matériau conduit à des gradients de température au sein de l'échantillon massif [BOHNKE 93].

Le matériau obtenu est caractérisé par une température de traitement et un temps de séjour à haute température (exemple: pin maritime traité à 230°C durant 10 minutes).

### 3-1-2 Le four de traitement

Les échantillons étudiés durant ce travail ont été traités dans un four pilote de 300 litres (fig. II-3-2). Le temps de traitement par défaut est égal à 5 minutes. L'atmosphère de départ est constituée d'air, sauf indication contraire. Le dispositif utilisé est issu de précédentes études [WEILAND 96].

L'instrumentation est composée de 10 thermocouples de type J fer-constantan (Cu-Ni). Neuf de ces thermocouples permettent de suivre la température des échantillons massifs de bois (souvent prise à cœur pour des épaisseurs inférieures à 30 mm). Le dixième thermocouple permet de suivre la température à l'intérieur du four.

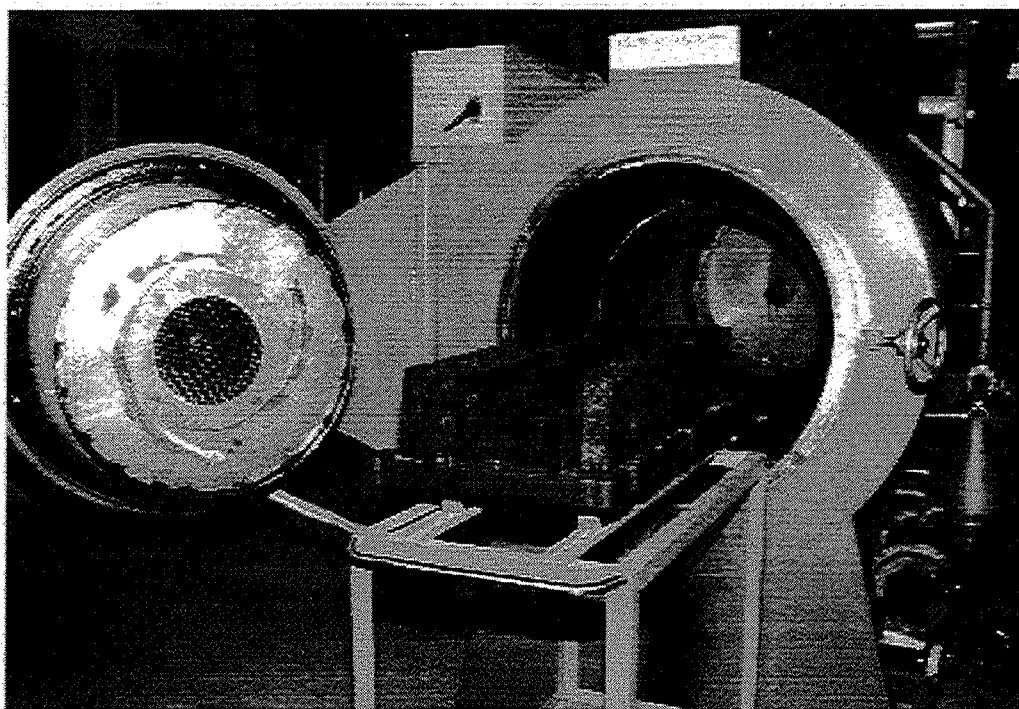


Fig. II-3-2 Four pilote 'REY'

Le réacteur est un four à chauffage électrique pouvant traiter des planches, lambris ou piquets d'une longueur utile de 900 mm. La carcasse intérieure est constituée d'acier inoxydable (en raison de l'atmosphère corrosive créée lors de la réification) et le brassage est assuré par une turbine en acier ayant un débit de 4000 m<sup>3</sup>/h.

Les jus de pyrolyse (gaz condensables) sont recueillis à la sortie d'un condenseur (refroidissement à l'eau recyclée). Au cours d'un traitement thermique, la masse des jus pyroligneux est suivie en continu à l'aide d'une balance METTLER PE16 pilotée par un ordinateur.

### **3-2 Les modifications physico-chimiques**

Chaque étape du procédé entraîne des modifications physico-chimiques du matériau qui conduisent à un changement important des propriétés macroscopiques du bois rétifé.

#### **3-2-1 La phase de séchage**

Lors du séchage, toutes les modifications dues à un départ rapide d'eau sont observées: retrait avec tuilage et gauchissement, apparition de fentes et de fissures. L'humidité de départ de la charge doit être homogène et contrôlée. En effet, la quantité d'eau à évacuer influe sur le temps de séjour du bois dans le four et donc sur la durée du cycle complet de rétifcation.

#### **3-2-2 Le palier de relaxation**

Le palier à 160°C permet de relaxer les contraintes internes du bois. Un dispositif permet de maintenir bridé sous pression constante la charge. Ceci évite les phénomènes de gauchissement du bois après traitement. Ce phénomène de gauchissement, parfois très important sur des charges non bridées est pratiquement supprimé sur une charge précontrainte.

Les polymères présents dans le bois passent d'un état vitreux (chaînes figées) à un état caoutchoutique (chaînes mobiles) à des températures bien déterminées. Dans le cas des hémicelluloses et des lignines, ces températures sont atteintes à 160°C. Le bois présente alors des propriétés plastiques importantes [HILLIS 84]. Les contraintes présentes dans le bois naturel (avant traitement) sont ainsi partiellement dissipées. Ce phénomène s'accompagne de gauchissements parfois spectaculaires qui témoignent de la grande mobilité des chaînes polymériques à haute température. Le maintien de la charge par une force extérieure (bridage) permet de surmonter facilement cet inconvénient.

### 3-2-3 La phase de réтификаction

L'étape de réтификаction est, bien entendu, la plus délicate car elle conduit aux principales modifications physico-chimiques lors du traitement thermique. Comme nous l'avons vu au paragraphe 2-4, la décomposition des hémicelluloses prédomine dans la zone de températures étudiée. De Groot et al. [DEGROOT 88] ont analysé les produits volatils produits lors de la pyrolyse du bois à 250°C. Ils observent divers dégagements gazeux:

- du dioxyde de carbone (qu'ils attribuent à la décarboxylation de l'acide uronique)
- de l'acide acétique (perte des groupements acétyles des hémicelluloses)
- du méthanol (dégradation des lignines et des unités de type 4-O-méthyl-glucuronique)
- de l'acide formique
- de l'eau (déshydratation des hémicelluloses).

Shimizu et al. [SHIMIZU 71] obtiennent également du furfural, de l'eau, du dioxyde de carbone et du méthanol lors de la dégradation thermique de xylanes extraits d'un feuillu. La quasi-totalité du furfural et une partie de l'eau proviennent de la chaîne de xylose alors que le dioxyde de carbone et le méthanol sont dus à la dégradation des groupements de type acide 4-O-méthyl-glucuronique.

Beaumont [BEAUMONT 81] observe, par analyse chromatographique des composés volatils, les mêmes dégagements gazeux. Il constate également la présence de furfural provenant de la dégradation du xylose et attribue la formation de l'acide formique aux groupements carboxyles des acides glucuroniques. On note que, lors de pyrolyses de xylanes sous vide, la production de furfural est très inférieure à celle observée sous pression atmosphérique. Ceci semble être dû à une repolymérisation du furfural.



La libération d'acide acétique par les hémicelluloses peut favoriser l'hydrolyse des zones amorphes de la cellulose. On observe également [AVAT 93] une augmentation du taux de lignine attribuée à la condensation des produits de décomposition des hémicelluloses (phénomènes de repolymérisation sur le réseau de la lignine). La pseudo-lignine ainsi obtenue a un caractère plus hydrophobe que la lignine de départ [FENGEL 83]. Elle semble plus rigide et moins réactive en raison de phénomènes de réticulations (d'où l'appellation bois rétifé) [THRING 93] [BACK 67].

Ce phénomène constituerait la première étape lors de la pyrolyse de la cellulose. Un pH acide favorise les pontages entre cellulose et hémicelluloses. La présence d'acides organiques [KOSIKOVA 93] semble provoquer une diminution des ponts entre la lignine et les polysaccharides présents dans le bois.

Les modifications observées au niveau de la lignine lors de la pyrolyse du bois [CONNOR 83] peuvent être expliquées en partie par une recombinaison des produits volatils avec le réseau de lignine partiellement modifié par le traitement thermique.

Le taux d'hémicelluloses diminue très rapidement: le temps de demi-vie des pentosanes à 260°C n'est que de 15 minutes [BOHNKE 93]. Les fragments volatils issus des hémicelluloses catalysent les réactions de dégradations thermiques au sein des échantillons massifs [AHUJA 96]. En effet, des rendements maximums en résidus solides sont obtenus lorsque les gaz de décomposition sont maintenus au contact du solide à pyrolyser.

Une étude par spectrométrie infrarouge sur les composés rétifés à 250°C [AVAT 93] a révélé des modifications chimiques à l'intérieur du matériau. On observe une diminution des groupements hydroxyles ainsi qu'une augmentation des doubles liaisons carbone-carbone et une diminution des liaisons carbone-oxygène. La cristallinité de la cellulose ne semble que très légèrement modifiée par le traitement thermique [AVAT 93].

### **3-2-4 La phase de refroidissement**

L'influence de cette phase du traitement sur les propriétés du matériau est encore mal connue. Le matériau passe d'un état caoutchoutique (grande mobilité des chaînes polymériques) à un état vitreux. Pour des raisons de temps de séjour, le refroidissement est effectué le plus rapidement possible (impératifs économiques). L'atmosphère de refroidissement ainsi que la nécessité ou non d'un palier de refroidissement seront abordés plus loin dans ce mémoire. Les réactions de recombinaisons et de repolymérisations des produits volatils sont très certainement influencées par les paramètres liés au refroidissement.

### **3-3 Caractéristiques du bois rétifé**

Le traitement thermique a de nombreuses conséquences sur le matériau bois. La plupart des propriétés physico-chimiques ont été profondément modifiées.

#### **3-3-1 Modification des propriétés hygroscopiques**

Le traitement thermique provoque une modification de l'hygroscopie du bois [STAMM 46]. Nous assistons à une déshydratation complète du matériau. Celui-ci perd son eau libre, son eau liée ainsi que de l'eau de constitution.

On note une légère reprise d'humidité dans les jours suivant le traitement. Ceci prouve la présence de sites hydrophiles résiduels (la cellulose est légèrement hydrophile). Le taux d'humidité du bois rétifé se stabilise à de faibles valeurs (<5%). L'humidité présente dans un échantillon immergé est essentiellement capillaire. Le traitement a pour conséquence une augmentation de la porosité du matériau [NEBESAROVA 96] comme le montrent les essais effectués en pycnométrie Hélium. L'accroissement de la porosité par le traitement thermique permet d'expliquer la quantité d'eau libre de reprise supérieure à celle du bois naturel.

Les études de mouillabilité [NEBESAROVA 96] montrent très clairement qu'on est passé d'un matériau hydrophile en surface (bois naturel) à un matériau hydrophobe (bois

rétiifié). Ainsi, des revêtements adaptés au bois naturel ont des performances parfois médiocres lorsqu'ils sont utilisés avec du bois rétiifié. De même, des revêtements inadéquats pour le bois deviennent performants sur le bois rétiifié (peintures destinées aux métaux). Le caractère hydrophobe n'est pas un effet de surface du bois rétiifié puisqu'il a également été mis en évidence au cœur du matériau.

Une conséquence des nouvelles propriétés hygroscopiques du bois rétiifié est une stabilité dimensionnelle améliorée [BURMEISTER 73, 76] [KOLLMANN 63]. Les fluctuations d'humidité, entraînant le départ ou l'arrivée d'eau liée, provoquent un retrait ou un gonflement du matériau. Comme nous l'avons constaté, ces fluctuations sont bien moins importantes pour le bois rétiifié en comparaison à son homologue non traité. Le point de saturation des fibres semble avoir été abaissé. Il passe en moyenne de 30% pour le châtaignier naturel à 10%-15% pour le châtaignier rétiifié [GUYONNET 94].

Le bois rétiifié a donc un caractère plus inerte vis-à-vis de son environnement. Les nombreux sites hydrophiles présents dans le bois naturel laissent place à l'apparition de groupements hydrophobes empêchant la fixation ultérieure de molécules d'eau.

Tjeerdsma et al. [TJEERDSMA 98] attribuent l'accroissement de la stabilité dimensionnelle à une réticulation par le biais de liaisons éthers également observées par Kosikova et al. [Kosikova 96]. La rigidité de ce matériau réticulé serait à l'origine de l'accroissement de la stabilité dimensionnelle. Cependant, Seborg et al. [SEBORG 53] montrent dès 1953 que la stabilité dimensionnelle obtenue pour des bois chauffés ne peut être imputable uniquement à des phénomènes de réticulation. En effet, le gonflement volumique de bois traités thermiquement est supérieur à celui du bois naturel lorsque l'eau est remplacée par des solvants organiques (pyridine, méthanol).

### **3-3-2 Résistance à la biodégradation**

Une deuxième conséquence du traitement thermique est la résistance accrue aux attaques biologiques (champignons) [AVAT 93]. Des essences réputées très fragiles vis-à-vis des pourritures (champignons du bois) deviennent très durables (cas du peuplier et du hêtre).

Le faible taux d'humidité et la densification du réseau de lignines sont peu favorables aux micro-organismes et aux attaques enzymatiques [BOURGOIS 88]. Les micro-organismes ont un besoin en eau relativement important. La reprise d'humidité s'effectue principalement par capillarité, l'eau reste dans les cavités cellulaires et la paroi cellulaire est insuffisamment humide pour être attaquée par les champignons.

Le traitement ne semble pas être efficace vis-à-vis des termites [NEYA 95]. Ces insectes extrêmement agressifs attaquent le bois rétifé qui ne semble ni répulsif, ni toxique pour eux.

### **3-3-3 Modification de la couleur du matériau**

Les modifications chimiques ont une influence sur la couleur du matériau qui prend une teinte marron plus ou moins foncée [AVAT 93] [BOURGOIS 91] dans la masse. On note également une amélioration vis-à-vis de la dégradation photochimique naturelle du bois [FEIST 87].

### **3-3-4 Modification des propriétés mécaniques**

Lors du traitement thermique, les polymères ont subi des modifications chimiques et une perte de matière est observée. Les propriétés visco-élastiques ont été modifiées. A des températures élevées, certains polymères ont vu leur mobilité s'accroître (état caoutchoutique) et ont commencé à s'écouler. Au refroidissement, les chaînes se sont figées (passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux à la température de transition vitreuse) dans des configurations différentes de celles de départ. La disparition de liaisons chimiques entre les chaînes polymériques ainsi que l'apparition de nouveaux ponts (réticulation) entre polysaccharides et lignine modifient également les propriétés visco-élastiques du matériau.

La conséquence de ces modifications peut se traduire par une chute de la résistance mécanique du matériau à la flexion (-50% et plus) [STAMM 46] lors de pyrolyses sévères sous atmosphère oxydante [BOHNKE 93]. Un traitement moins énergétique (température

modérée) permet de limiter en général les pertes mécaniques. On voit donc apparaître un éventuel compromis entre les différentes propriétés macroscopiques du matériau.

La dégradation des hémicelluloses entraîne une diminution de la flexibilité du bois rétifé [HILLIS 84]. Les essais en compression mettent en évidence un comportement identique avant et après traitement thermique.

### **3-4 Industrialisation du procédé de rétifcation**

Un prototype industriel de rétifcation du bois a été construit en 1997 par la société stéphanoise Fours et Brûleurs REY. La conception de ce four s'inspire largement du prototype pilote. Cependant, la géométrie parallélépipédique a été préférée à la géométrie cylindrique. La capacité de traitement de ce four est de 4m<sup>3</sup>.

En 1998, deux plates-formes industrielles, d'une capacité de 8m<sup>3</sup>, ont été créées par les sociétés RETIBOIS (à Saint-Etienne) et H.T.T. Traitement Thermique (à Soustons).

### **3-5 Autres procédés de traitements thermiques du bois dans le but d'améliorer ses propriétés**

Le premier procédé visant à améliorer les propriétés du bois par traitement thermique du matériau a été proposé et breveté en 1946 par un américain [STAMM 46]. Le bois traité ainsi obtenu (appelé STAYBWOOD) n'a jamais été commercialisé en raison de la dégradation trop importante des propriétés mécaniques.

En Allemagne, d'autres procédés analogues ont été développés. On peut citer le procédé FWD (Feuchte Wärme Druck) [BURMEISTER 74] [KUBINSKY 71] qui utilise comme vecteur thermique de la vapeur chauffée sous pression [GIEBELER 83]. Ce traitement vise essentiellement à stabiliser dimensionnellement le bois traité. Les températures de travail sont de l'ordre de 200-220°C. Les pressions nécessaires au traitement à de telles températures peuvent dépasser 6 atmosphères (5 à 10 bars). Le traitement se fait donc en autoclave. Les résultats obtenus montrent une amélioration de la stabilité dimensionnelle pouvant atteindre

80%. Les nouvelles propriétés du bois sont essentiellement dues à une destruction sélective des hémicelluloses et à des réactions de réticulations dans les parois des cellules.

En Finlande, le VTT Building Technology (centre de recherche finlandais sur les matériaux de construction) étudie des traitements thermiques du bois et produit un matériau thermo-modifié appelé «Thermowood». Le procédé utilisé est très proche du procédé FWD allemand. Le but de ce traitement thermique est également l'amélioration de la stabilité dimensionnelle du bois ainsi que l'augmentation de sa résistance face aux attaques biologiques. Le traitement se fait en deux étapes: tout d'abord le bois est séché sous vapeur (humidité finale inférieure à 15%) puis le matériau est soumis à une température comprise entre 180°C et 250°C sous vapeur. La montée en température et le refroidissement sont menés de telle sorte que le gradient thermique à l'intérieur du bois ne dépasse jamais 30°C. Le suivi des modifications physico-chimiques et le contrôle du procédé se fait par le biais de la perte de masse du matériau traité.

Enfin, les Hollandais, par l'intermédiaire de la société PLATO WOOD BV sont sur le point de produire industriellement du bois soumis à un traitement hydro-thermique à partir d'un procédé mis au point et breveté par la compagnie pétrolière SHELL dans les années 80. Ce traitement consiste à chauffer du bois ayant préalablement été traité à l'aide d'une solution tampon (pH compris entre 3,5 et 8) afin de neutraliser les acides libérés au cours de la pyrolyse. Le traitement se fait en deux étapes: durant la première (appelée softening stage), on soumet le bois à un agent plastifiant aqueux à une température comprise entre 150°C et 220°C. Dans un deuxième temps, le bois subit une phase de polymérisation (curing stage) en présence d'une solution tampon à haute température (de 100°C à 220°C) et sous pression. Cette dernière étape requiert des temps de séjour pouvant atteindre 10 heures.



# **CHAPITRE III**

## **ETUDE DES MODIFICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU MATERIAU**





### **III. Étude des modifications physico-chimiques du matériau.**

#### **1 Introduction**

Tout au long de ce chapitre, nous allons étudier les mécanismes intimes que subit le bois lors d'un traitement thermique ménagé. La connaissance des transformations physico-chimiques à l'échelle moléculaire est nécessaire à la compréhension des nouvelles propriétés macroscopiques du matériau et devrait permettre d'améliorer la conduite du procédé.

Les réactions chimiques de thermolyse sont abordées à l'aide d'une étude des mécanismes de décomposition thermique des principaux monomères constitutifs du bois.

Afin de suivre le comportement thermique d'un échantillon de bois au cours d'une pyrolyse, nous avons opté pour le couplage de trois techniques : la thermogravimétrie (TG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Nous aborderons l'analyse des groupes fonctionnels du bois par une étude en spectrométrie infrarouge sur le matériau massif afin de déterminer les fonctions chimiques ayant été affectées par le traitement de réтификаtion, mais également de détecter l'apparition de nouvelles liaisons chimiques.

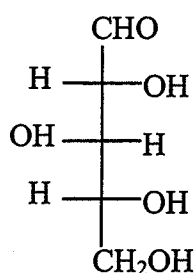
La composition chimique d'extraits de bois naturel et rétifé en four pilote, ainsi que l'analyse par spectroscopie infrarouge de bois dégradé par les champignons, nous permettront d'apporter certaines réponses quant à l'augmentation spectaculaire de la durabilité du bois traité thermiquement.

Enfin, une étude cristallographique nous permettra de déterminer l'impact du traitement thermique sur la structure cristalline de la cellulose.

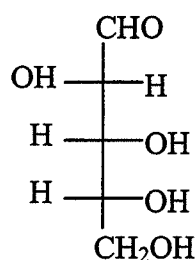
## 2 Pyrolyse des principaux monomères constituant le bois

Le bois est constitué de polysaccharides et de lignines. Le traitement de réification modifie principalement les hémicelluloses et les lignines. Une étude de la pyrolyse des principaux monomères constituant le bois devrait nous permettre de mieux cerner les modifications chimiques et les réactions de dégradation lors de la réification.

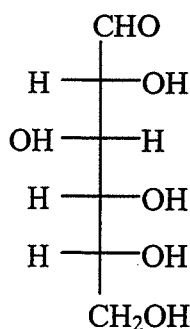
Comme nous l'avons déjà vu, les hémicelluloses se composent de pentosanes (xylane et arabinane) et de cycles à six carbones (galactane, mannane et glucane). La stabilité thermique de ces molécules est médiocre mis à part celle du glucane. Ceci paraît étrange au vu des similitude chimique des monomères qui constituent ces chaînes :



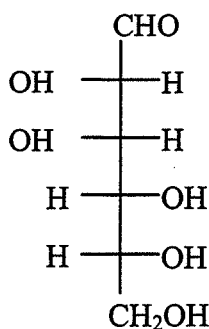
D(+) xylose



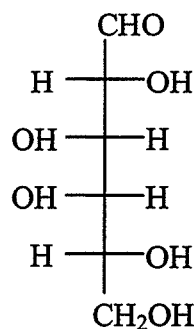
D(-) arabinose



D(+) glucose



D(+) mannose



D(+) galactose

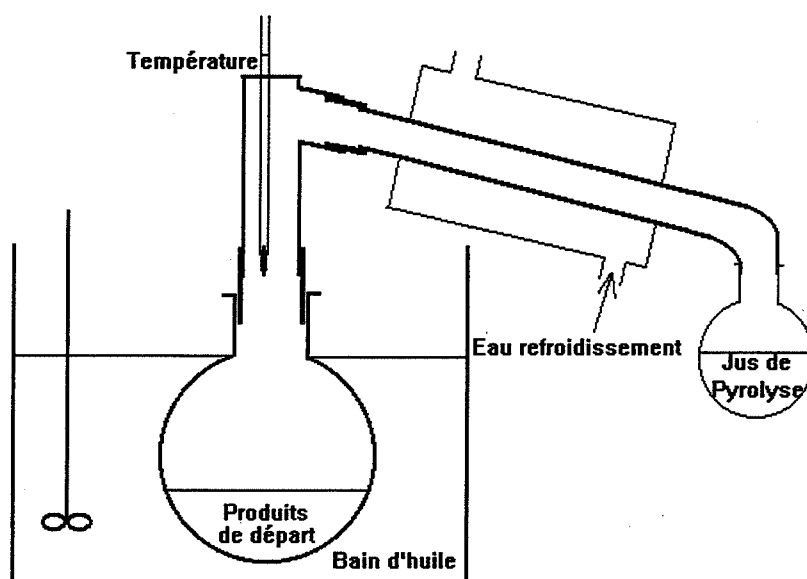
Le furfural est un cycle à cinq carbones et seul le xylose semble conduire à ce produit. Or l'arabinose est également un cycle de type pentosane. Il est donc légitime de penser que cette molécule peut mener au furfural. Les cycles à six carbones ne semblent pas se

décomposer en furfural, mais des réactions d'élimination avec dégagement d'eau semblent plausibles. Enfin, le furfural est une molécule capable de se polymériser : une partie du furfural formé peut donc se repolymériser ou rester emprisonnée dans le matériau en raison de la taille de la molécule.

## 2-1 Matériel et méthode

Nous avons choisi de pyrolyser les produits suivants : le D(+) Xylose, le D(-) Arabinose, le D(+) Galactose, le D(+) Mannose, le D(+) glucose, l'acide D glucuronique, un xylane commercial (MERCK) extrait du bois de hêtre et un échantillon de lignine kraft (MERCK). Notons toutefois que les polymères étudiés (le xylane et la lignine kraft) ont été profondément altérés lors de la phase d'extraction du bois.

Afin de réaliser les pyrolyses, nous avons utilisé le montage suivant :



On pyrolyse à sec 30 grammes de produit de départ pur (étuvé à 100°C pour éliminer l'humidité ainsi que la présence de résidus de solvants) à 250°C pendant 1 heure 30. La perte de masse totale est déterminée ainsi que la masse des jus de pyrolyse. La différence entre ces deux pertes de masse est attribuée à la formation de gaz incondensables (en majorité du CO<sub>2</sub>). Les jus de pyrolyse sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. L'atmosphère de

départ est constitué d'air (pas d'apport de gaz inerte) et simule donc plutôt des réactions de thermolyse (rétifications sous air, par exemple).

## 2-2 Résultats

Le tableau III-2-1 résume les pertes de masse observées et le tableau III-2-2 donne la composition chimique des jus de pyrolyse :

Produit	Perte de masse totale %	Masse jus de pyrolyse %	Masse Gaz %
D(+) Xylose	27,2	22,8	4,4
D(-) Arabinose	26,2	21,4	4,8
D(+) Galactose	13,3	9,9	3,4
D(+) Mannose	22,4	14,2	8,2
D(+) Glucose	12,8	9,1	3,7
Acide D Glucuronique	60,4	16,0	44,4
Lignine kraft	10,7	7,2	3,4
Xylane commercial	55,3	24,6	20,1

Tab. III-2-1 Pertes de masse lors de la pyrolyse de divers composants du bois

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse révèle la présence de molécules organiques de faible poids moléculaire en quantités non négligeables dans les jus de pyrolyse de l'acide D glucuronique et de la lignine kraft. Ainsi, ces mélanges présentent une part de produits inconnus (très certainement des solvants utilisés lors de synthèse ou de l'extraction de ces produits) pouvant atteindre 15 % en volume de la solution analysée.

Produit	Xylose	arabinose	Galactose	Mannose	Glucose	acide glucuronique	Lignine	xylane com.
Quantité de jus (g)	6,83	6,41	2,96	4,25	2,73	4,78	2,17	7,38
Produit de départ en 10 <sup>-3</sup> mol	200	200	166	166	166	155	166 <sup>**</sup>	
Méthanol 10 <sup>-3</sup> mol % vol/vol	-	-	-	-	-	-	1,07 (2,00)	19,26 (10,61)
Éthanol 10 <sup>-3</sup> mol % vol/vol	-	-	-	-	0,46 (0,99)	-	-	-
Eau 10 <sup>-3</sup> mol % vol/vol	337,6 (88,98)	317,8 (89,25)	163,4 (99,38)	228,9 (96,94)	149,6 (98,85)	224,6 (84,56)	100,2 (83,12)	300,8 (73,62)
1-hydroxy 2-butane 10 <sup>-3</sup> mol % vol/vol	-	-	-	-	-	-	0,22 (0,87)	4,65 (5,42)
acide acétique 10 <sup>-3</sup> mol % vol/vol	-	-	-	-	-	-	-	2,82 (2,19)
Furfural 10 <sup>-3</sup> mol % vol/vol	8,76 (10,66)	7,01 (9,09)	0,11 (0,30)	1,32 (2,58)	0,44 (1,34)	0,21 (0,36)	-	0,87 (0,98)
Total en % vol/vol	99,64	98,34	99,68	99,52	101,18	84,92	85,99	100,2

quantité de produit exprimée en 10<sup>-3</sup> mole

<sup>\*\*</sup> « formule moyenne » de la lignine : C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

(quantité exprimée en % vol/vol)

Tab. III-2-2 Analyse chimique des divers jus de pyrolyse

### 2-3 Discussion

Le tableau III-2-1 permet de déterminer la stabilité thermique des différents produits étudiés.

L'acide D-glucuronique est thermiquement très fragile et conduit à un important dégagement de gaz incondensables (en majorité du  $\text{CO}_2$ ). Ceci est en accord avec la littérature qui considère que la décarboxylation de l'acide glucuronique constitue la première étape de la pyrolyse du bois.

Les mécanismes de dégradation du xylose et de l'arabinose semblent être identiques (tableaux III-2-1 et III-2-2). Ces produits sont fragiles et se décomposent à  $250^\circ\text{C}$  en émettant de l'eau et du furfural. Chaque molécule de pentosane peut conduire à une molécule de furfural. En effet, le mécanisme de dégradation proposé pour le xylose reste *a priori* valable pour l'arabinose (structure chimique quasi identique). Seule une minorité des pentosanes conduit au furfural (200 molécules de pentosane n'ont conduit qu'à la formation de 8 molécules de furfural), mais un grand nombre de sites hydroxyles (OH) semblent détruits (émission de plus de 300 molécules d'eau pour 200 molécules de pentosanes). Les pentosanes se dégradent sans dégagement de gaz incondensables important. Notons que ces pyrolyses ont été effectuées sous air, d'où la petite quantité de  $\text{CO}_2$  émise pour ces composés.

La structure chimique des hémicelluloses permet d'expliquer les dégagements gazeux très différents entre feuillus et résineux. On note des émissions très importantes d'acide acétique et de furfural pour un feuillu. Nous proposons un mécanisme de dégradation de l'O-acétyl-xylose qui permet d'expliquer les différents dégagements gazeux observés (fig. III-2-1). L'O-acétyl-4-O-méthylglucuronoxylane est la « principale hémicellulose » des feuillus.

La présence des groupes acétyles fragilise le xylose et de nombreux groupes hydroxyles sont détruits au cours de cette réaction. Les résineux sont moins riches en xylanes et en groupements acétyles, ce qui explique le faible dégagement de furfural et d'acide acétique. Ils possèdent cependant plus de substituants du type acide glucuronique que les feuillus et sont sujets à des réactions de décarboxylation, à basses températures ( $250^\circ\text{C}$ ), importantes.

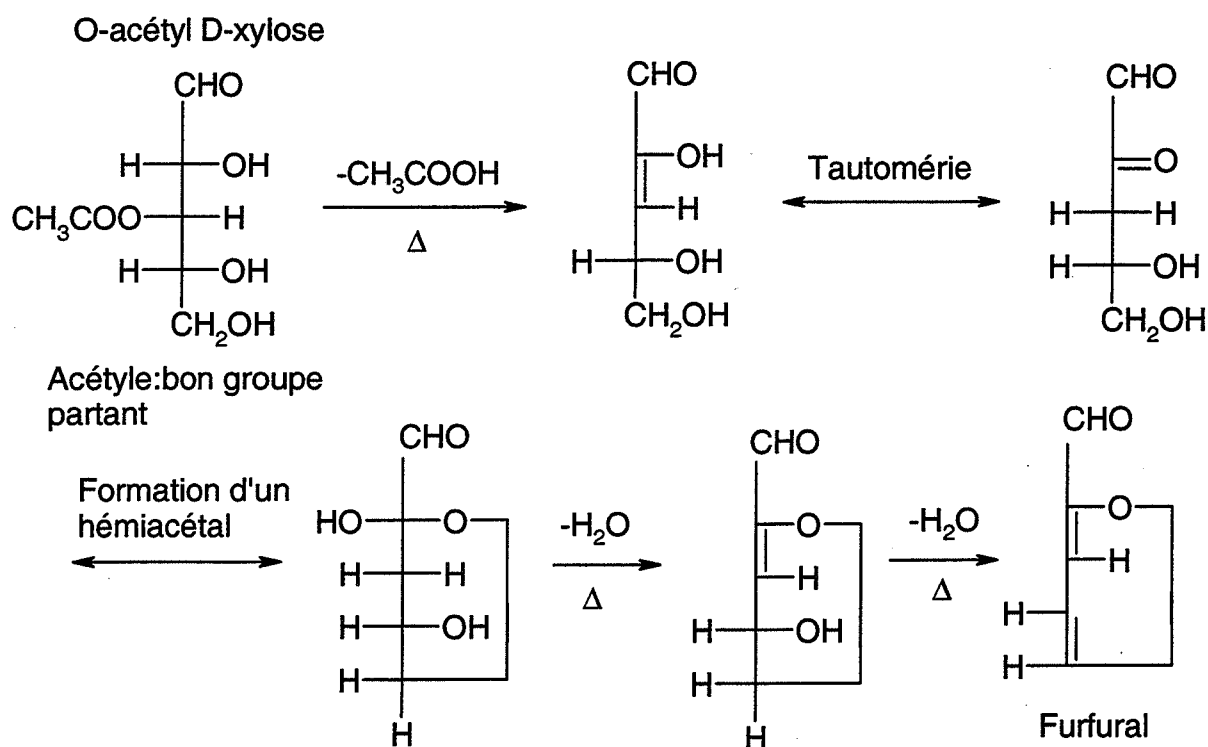


Fig. III-2-1 Réaction de dégradation de l'O-acétyl D-xylose

Une partie du méthanol émis lors de traitement thermique du bois provient des substituants 4-O-méthyles des hémicelluloses ainsi que des substituants hydroxyméthyles de la lignine. La lignine est un polymère tridimensionnel très complexe constitué principalement de cycles phénoliques substitués de groupes méthoxyles. Ces derniers ne conduisent pas à la formation de méthanol par des réactions de déméthoxylation (les réactions de déméthoxylation du cycle aromatique n'apparaissent qu'au-delà de 300°C). Le méthanol émis lors de la pyrolyse du bois à 250°C provient des groupements hydroxyméthyles présents sur le carbone C $\beta$  de la lignine. En général, les résineux ont des taux de lignine supérieurs à ceux des feuillus bien que ces derniers possèdent plus de groupes méthoxyles en raison d'un rapport unité syringyle/unité gaïacyle plus élevé. La présence de fonctions acides carboxyliques conduit à des réactions de décarboxylation de la lignine.

Si, comme nous l'avons vu, les pentosanes sont thermiquement fragiles, il n'en va pas de même pour les hexoses. Le glucose et le galactose sont peu touchés par le traitement thermique, alors que le mannose semble fragilisé à 250°C. Les hexoses se dégradent en émettant plus de gaz incondensables que les pentoses. Les produits de dégradation sont de l'eau et du furfural (également de l'éthanol pour le glucose). Les hexoses se décomposent



principalement par déshydratation (une molécule d'hexose donnant lieu à l'émission d'une molécule d'eau approximativement). Nous pouvons également constater une destruction des groupements hydroxyles chez les hexoses, bien qu'elle soit moins importante que celle observée pour les pentoses. Les hexoses conduisent à la formation d'un peu de furfural. De cycles à 6 atomes de carbone (hexoses), on passe à une molécule à 5 atomes de carbone (furfural). Ceci peut être réalisé par une décarboxylation de l'hexose, d'où une émission plus importante de gaz incondensables lors d'une pyrolyse d'hexoses. Enfin, le glucose est présent dans le bois principalement sous forme de cellulose. La présence de nombreuses liaisons hydrogène inter et intra-moléculaires rendent le polymère (la cellulose) bien plus résistant que le monomère (le glucose) qui le constitue.

Le traitement de réification génère une quantité importante d'acide acétique et nécessite des températures élevées. Du point de vue des réactions chimiques, nous nous rapprochons des conditions opératoires d'une hydrolyse acide.

#### Hydrolyse acide des polysaccharides

Une des premières conséquences de l'hydrolyse acide est la réduction du degré de polymérisation des polysaccharides. Cette dépolymérisation dépend principalement de la nature et de la conformation du polymère. Les composés amorphes (principalement les polysaccharides) sont très fragiles par rapport à la cellulose cristalline et les liaisons glycosidiques  $\beta(1,4)$  sont plus fragiles au sein des chaînes de pentoses par rapport aux hexoses.

L'hydrolyse acide provoque de très importantes réactions de déshydratation (élimination des groupements hydroxyles des polysaccharides) [FENGEL 83]. La présence d'oxygène engendre la formation de fonctions R-COOH qui donnent lieu à des décarboxylations en raison de leur fragilité thermique.

#### Hydrolyse acide de la lignine

Le but de l'hydrolyse acide du bois est de provoquer une dépolymérisation des hémicelluloses et de la lignine. La dépolymérisation de la lignine s'opère principalement par l'ouverture des fonctions éthers en C $\alpha$  et C $\beta$  qui conduit à l'apparition d'ions carbonium (fig.III-2-2). Les liaisons éthers impliquées dans le complexe lignine-polysaccharide sont

également détruites. En général, les liaisons éther en C $\beta$  sont plus résistantes que celles en C $\alpha$  [HON 90].

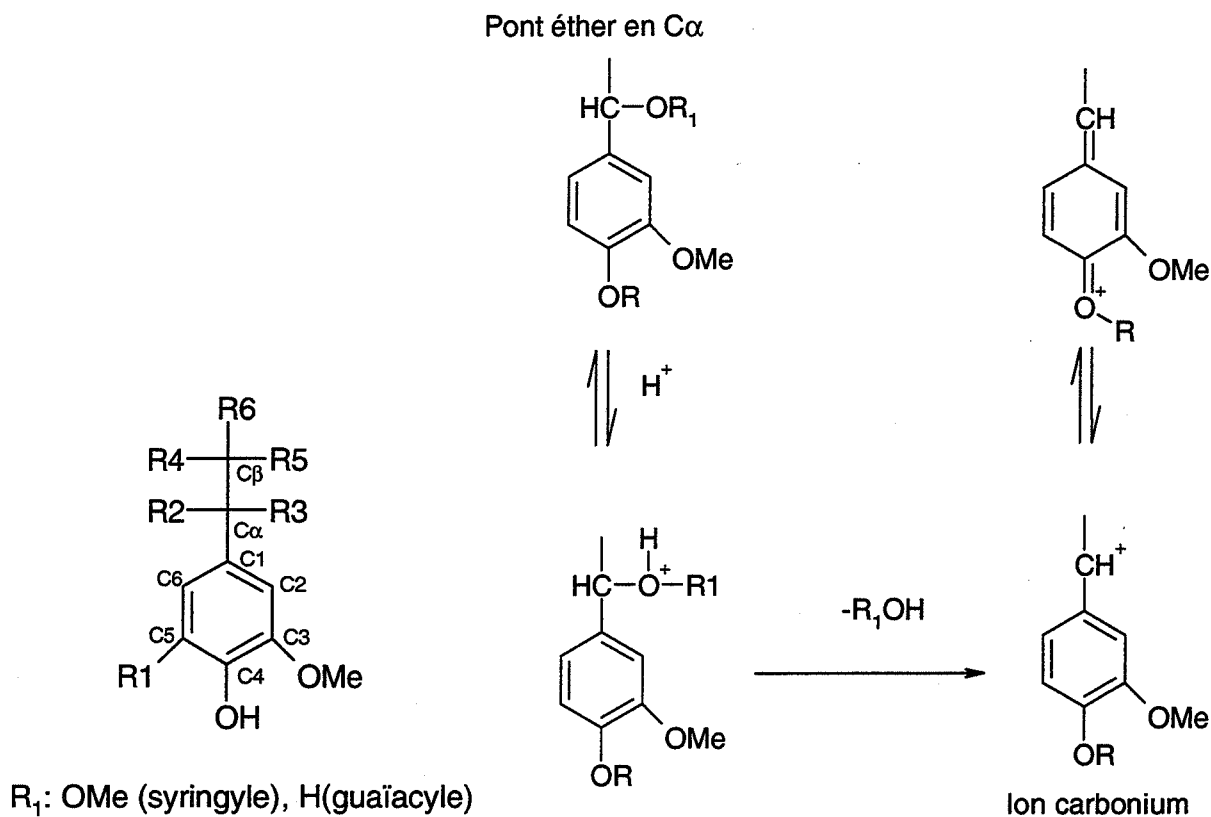


Fig.III-2-2 Réactions des lignines lors d'une hydrolyse acide [HON 90]

Un des principaux problèmes des papetiers est lié aux réactions de condensation de la lignine ; réactions qui s'opposent à une dépolymérisation efficace. Ces réactions sont dues à la grande réactivité des unités hydroxybenzyle. Le rôle dominant des ions benzyl-carbonium lors des réactions de condensation est fondamental. Le pontage entre les cycles aromatiques se fait principalement au niveau du C6 du cycle aromatique (fig.III-2-3).

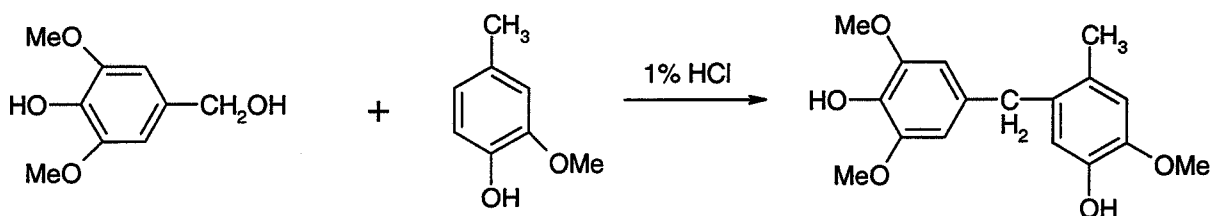


Fig.III-2-3 Réactions de condensation de la lignine (composés modèles) [HON 90]

Les températures élevées, ainsi que la présence d'acide acétique, favorisent les réactions de condensation de la lignine.

## **2-4 Conclusion**

Une des questions clefs concernant la réтификаction est la mise en évidence de phénomènes de réticulation. Nos conditions de travail favorisent les phénomènes de condensation de la lignine. Les pontages inter-chaînes peuvent également se faire par le biais de phénomènes de recondensation de molécules issues de la dégradation thermique du bois. Le furfural polymérise à basse température en présence de lumière. Il est donc possible que cette molécule se greffe sur le réseau de la lignine. Dans cette étude, nous nous apercevons que seuls 4% des molécules de pentosanes conduisent au furfural. De plus, un bilan matière effectué lors de la rétificaction de pin maritime montre que 30% des pentosanes ont été détruits lors du traitement. En analysant les jus de pyrolyse, nous constatons que le taux de conversion de pentosanes en furfural est inférieur à 10%. Il reste donc au sein du bois 90% de molécules issues des pentosanes détruites sous une forme inconnue (molécule libre?, polymérisation?).

### **3 Étude du comportement thermique du bois à l'aide d'un couplage TG-DSC-FTIR**

#### **3-1 Appareillage**

Le laboratoire de spectroscopie du centre SPIN est doté d'un appareil TG-DSC (thermogravimétrie et calorimétrie différentielle à balayage) couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le montage utilisé est décrit en annexe 2. Un échantillon de bois (quelques milligrammes) est soumis à un traitement thermique (montée dynamique). La thermobalance permet de suivre avec précision la perte de masse de l'échantillon alors que l'analyseur thermique met en évidence les phénomènes endothermiques ou exothermiques lors de la pyrolyse. Enfin, les gaz émis par l'échantillon au cours du traitement thermique sont analysés par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Une programmation linéaire de température permet de suivre le comportement thermique du bois au cours de la pyrolyse en fonction de la température. Afin d'étudier principalement la pyrolyse et non la combustion du bois, ces essais ont été effectués sous atmosphère inerte. Le gaz neutre employé est l'argon.

#### **3-2 Étude TG-DSC du bois**

Les techniques d'analyses thermiques telles que la thermogravimétrie (TG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été largement utilisées lors de l'étude de la dégradation thermique du bois. Toutefois, le domaine de températures qui nous intéresse, à savoir de 20°C à 350°C, a été très peu étudié [WEILAND 98].

##### **3-2-1 Étude TG-DSC du bois de châtaignier**

Un thermogramme type, obtenu lors de la pyrolyse du châtaignier, est représenté en figure III-3-1. Il correspond à un traitement thermique du châtaignier en régime dynamique de

20°C à 350°C (la vitesse de montée en température est de 5°C/min), sous atmosphère inerte (Argon). Ces paramètres permettent d'éviter un gradient de températures au sein de l'échantillon et seront utilisés par défaut tout au long de cette étude.

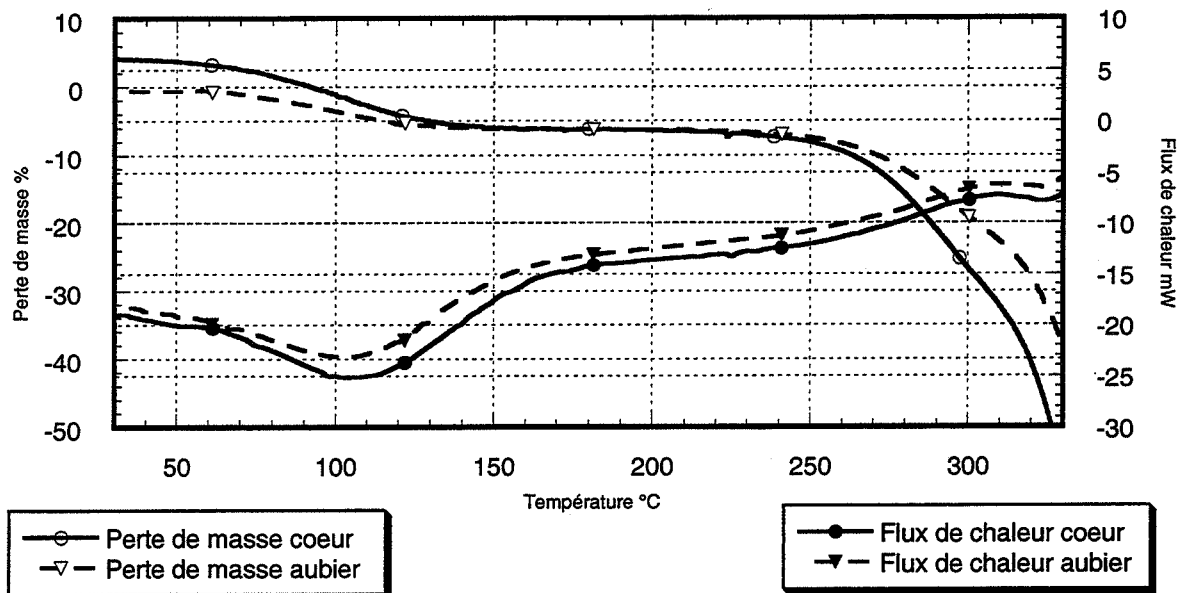


Fig. III-3-1 Thermogrammes du châtaignier

Lors de la montée en température, le flux de chaleur différentiel fourni à l'échantillon et la perte de masse sont mesurés pour le bois d'aubier et pour le bois de cœur du châtaignier. Le comportement thermique du bois, lors de la montée en température, peut être globalement décrit par trois étapes :

- une phase de séchage de 50°C à 150°C, qui s'accompagne d'une première perte de masse due à un départ d'eau, et d'un large pic endothermique (la vaporisation et le départ de l'eau contenue dans le bois nécessitent un apport d'énergie important). L'humidité de l'échantillon peut-être déterminée par la perte de masse à 150°C. Les différences de pertes de masse lors du séchage sont dues à des humidités initiales variables suivant les échantillons. En effet, les copeaux de bois sont très sensibles à l'hygroscopie ambiante et leur humidité peut changer très rapidement
- une phase athermique entre 150°C et 230°C, où aucune perte de masse n'est décelable

- une dégradation thermique de l'échantillon à partir de 230°C s'accompagnant d'une deuxième perte de masse qui témoigne d'une modification, puis d'une destruction progressive du matériau étudié. A partir de 260°C, les réactions chimiques sont de nature exothermiques

Le comportement thermique (flux de chaleur) du bois de cœur est très proche de celui de l'aubier du châtaignier. Les quantités de chaleur absorbées ou dégagées sont pratiquement identiques. On peut donc s'attendre à un comportement thermique similaire entre une planche composée d'aubier et une planche composée de bois de cœur. La réтификаction de bois de châtaignier massif comprenant à la fois du bois de cœur et de l'aubier est également envisageable.

La perte de masse permet, quant à elle, de différencier le bois de cœur et l'aubier. A haute température (250°C et au-delà), le bois de cœur conduit à une perte de masse supérieure à celle observée pour l'aubier. On pourrait en conclure que le bois de cœur est thermiquement plus fragile que l'aubier du châtaignier car il se décompose plus vite sous l'action de la chaleur. Mais cette différence de perte de masse peut également être due à une teneur élevée en tannins du bois de cœur par rapport à l'aubier.

### 3-2-2 Étude TG-DSC du bois de pin sylvestre

La figure III-3-2 illustre le comportement thermique d'un résineux : le pin sylvestre. On retrouve les trois phases du traitement décrites lors de la pyrolyse du châtaignier. La différence de comportement thermique entre le bois de cœur et l'aubier est très marquée. L'aubier du pin sylvestre est sujet à une phase très exothermique dès 200°C et atteint un maximum vers 330°C. On peut également noter que le bois de cœur subit une perte de masse entre 150°C et 220°C durant la deuxième phase décrite précédemment.

Dans le cas du pin sylvestre, un traitement thermique d'échantillons massifs comprenant à la fois du bois de cœur et d'aubier s'avère délicat en raison d'importantes différences de comportement thermique.

L'anisotropie entre le bois de cœur et l'aubier est, par ailleurs, décelable par un simple examen visuel. En effet, le bois de cœur est très chargé en résines, alors que l'aubier n'en contient pratiquement pas. Ainsi, la perte de masse observée entre 150°C et 220°C pourrait être due à un départ de produits extractibles (les résines étant en grande partie composées de terpènes dont les points d'ébullition sont voisins de 160°C) plutôt qu'à une dégradation du matériau.

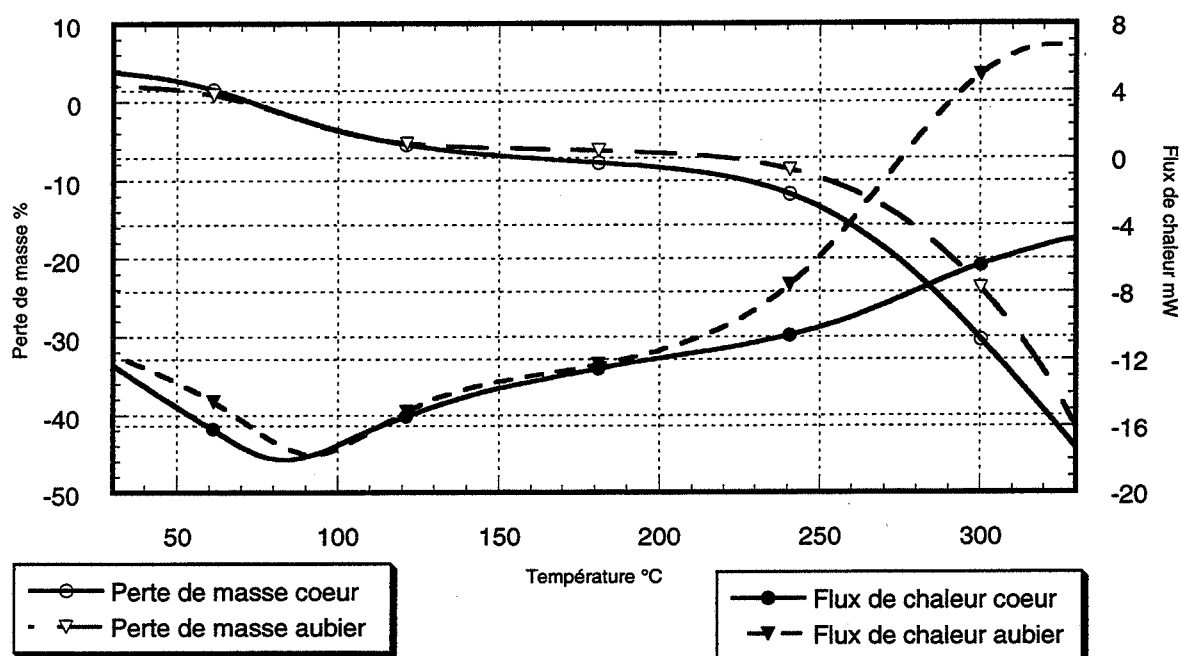


Fig. III-3-2 Thermogrammes du pin sylvestre

Cependant, la présence de résines au sein du bois de cœur n'explique pas la différence de comportement thermique. Une expérience supplémentaire est nécessaire afin de mieux cerner le rôle des résines lors du traitement thermique du pin sylvestre : un échantillon de bois de cœur, riche en terpènes, est autoclavé (125°C 1,3 bar 20 minutes) afin d'en « extraire » les résines. Il est ensuite soumis à une analyse TG-DSC (fig. III-3-3).

L'autoclavage (traitement d'extraction à la vapeur d'eau) a également soumis l'échantillon à un important séchage. Le pic endothermique dû au départ d'eau, ainsi que la perte de masse correspondante, sont moins marqués pour cet échantillon.

Le comportement à haute température des trois échantillons est remarquable. Le bois de cœur autoclavé a un comportement bien moins exothermique que le bois de cœur riche en résines. La présence de résines ne permet pas d'expliquer les différences de comportement thermique. Cependant, les résines sont à l'origine de la perte de masse entre 150 et 220°C lors de la pyrolyse de bois de cœur.

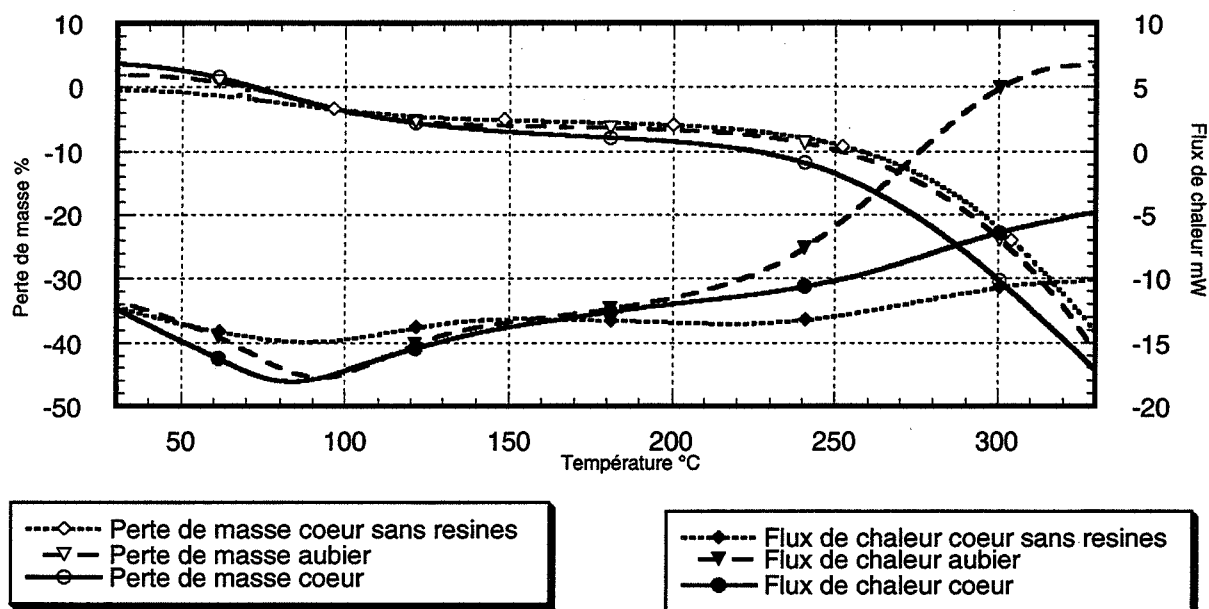


Fig. III-3-3 Comportement thermique de l'aubier et du bois de cœur du pin sylvestre

Un thermogramme de l'aubier du pin sylvestre autoclavé aurait pu compléter cette étude et devrait permettre de mieux cerner l'impact de l'autoclavage sur le flux de chaleur émis ou absorbé par l'échantillon.

L'étude du pin maritime n'a pas montré de différences de comportement entre l'aubier et le bois de cœur, si ce n'est une perte de masse, en général, supérieure pour le bois de cœur



par rapport à l'aubier (fig. III-3-4). Les bois issus de conifères étudiés par la suite n'ont pas révélé de présence de résines en grande quantité au sein des bois de cœur.

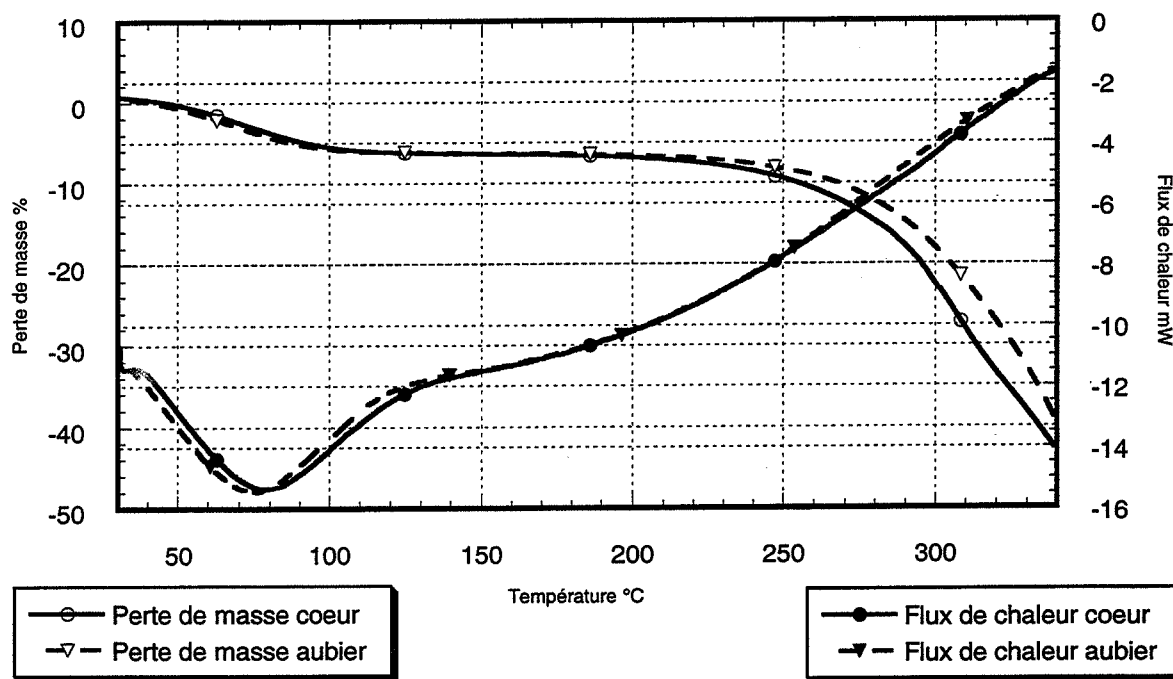


Fig. III-3-4 Thermogrammes du pin maritime

### 3-2-3 Comportement thermique des résineux

L'aubier de divers bois issus de résineux a été soumis à une analyse thermique. Les essences étudiées sont les suivantes : le pin sylvestre, le pin maritime, l'épicéa et le douglas. Les flux de chaleur observés sont représentés par la figure III-3-5.

On y retrouve les trois phases précédemment décrites : une phase de séchage, une phase athermique et finalement une détérioration du matériau. Le pin sylvestre (aubier) se distingue en raison de son comportement très exothermique à haute température. Le douglas donne lieu à des phénomènes peu exothermiques alors que le pin maritime et l'épicéa présentent un comportement thermique intermédiaire. Les pertes de masse obtenues lors de la pyrolyse des conifères sont représentées par la figure III-3-6.

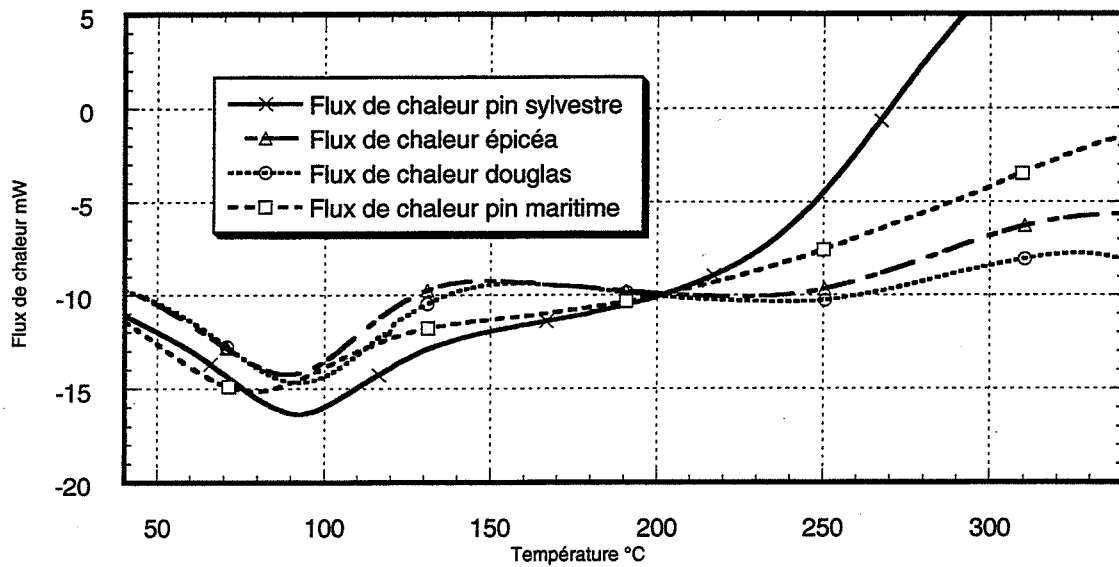


Fig. III-3-5 Comportement thermique de l'aubier de divers conifères

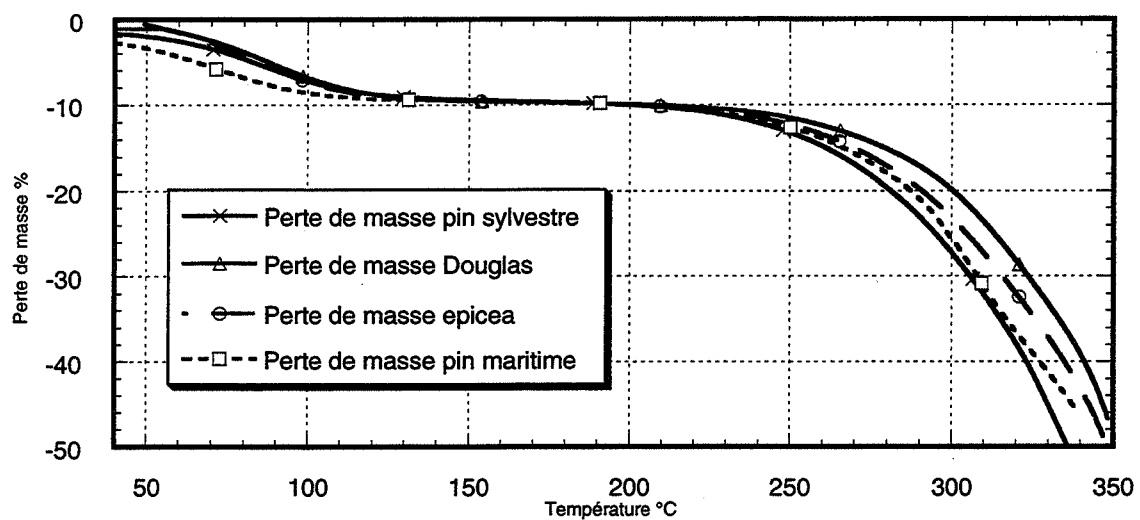


Fig. III-3-6 Perte de masse de divers résineux

A des températures supérieures à 220°C, le douglas résiste mieux à la dégradation thermique que le pin sylvestre. Le pin maritime et l'épicéa présentent des comportements intermédiaires.

### 3-2-4 Comportement thermique des feuillus

Les feuillus ont bien souvent des propriétés macroscopiques différentes de celles des résineux. Le comportement thermique de plusieurs feuillus est représenté par la figure III-3-7.

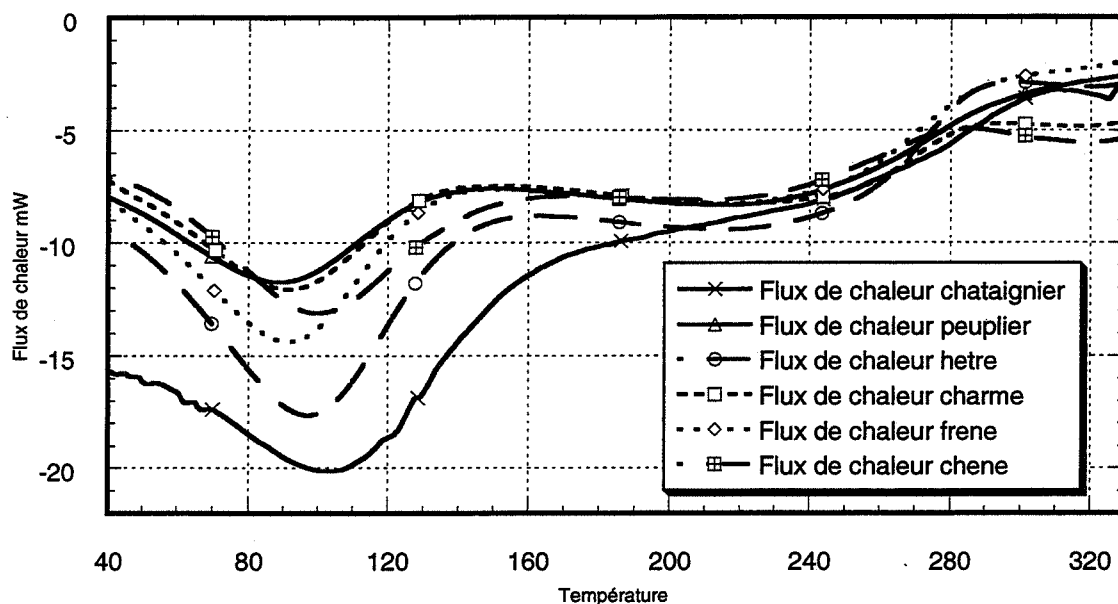


Fig. III-3-7 Comportement thermique de divers feuillus

Les espèces étudiées (châtaignier, peuplier, hêtre, charme, frêne et chêne) ont un comportement thermique similaire à haute température. On note que la phase de séchage donne lieu à des signaux de flux de chaleur différents entre les diverses essences étudiées : les humidités entre les échantillons sont variables et les feuillus ont une importante sensibilité à l'hygroscopie ambiante. Par ailleurs, nous n'observons pas de caractère fortement exothermique au-delà de 260°C. Les pertes de masse correspondantes (fig. III-3-8) sont quasiment identiques. L'hétérogénéité de comportement thermique est moindre dans la famille des feuillus par rapport à celle des résineux. Deux hypothèses permettent d'expliquer ces différences de comportement :

- la présence de résines dans les bois issus de conifères perturbe le comportement thermique de l'échantillon au cours de la pyrolyse
- une porosité différente entre les bois de feuillus et de résineux pourrait également expliquer ces différences, comme nous le verrons par la suite.

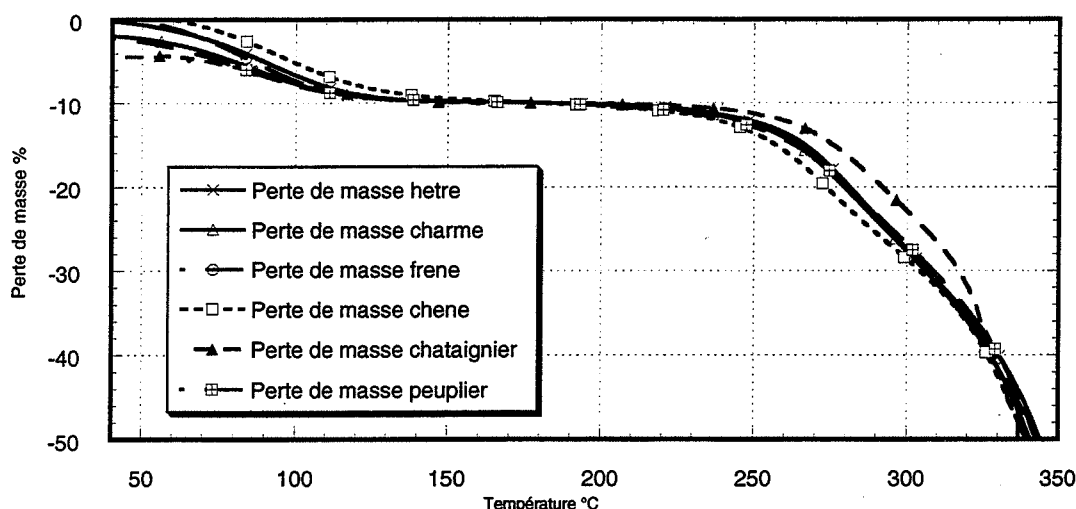


Fig. III-3-8 Perte de masse de divers feuillus

### 3-2-5 Comportement thermique de deux bois exotiques

Outre les bois de feuillus et de résineux, les bois dits exotiques peuvent constituer, en raison de leurs différences de propriétés macroscopiques, une troisième classe de bois à part entière. Cette famille est représentée dans le cadre de cette étude par le balsa (bois tropical) et l'ébène (bois d'Afrique équatoriale). Ces deux essences possèdent des propriétés macroscopiques très différentes. En effet, le balsa est un des bois les moins denses sur le marché (densité comprise entre 0,08 et 0,20) alors que le bois d'ébène est réputé pour sa dureté (densité comprise entre 0,98 et 1,10). La figure III-3-9 permet de constater les différences de comportement thermique entre ces deux bois exotiques.

Les trois phases thermiques sont très marquées pour le balsa, tandis que l'ébène a une réponse au traitement thermique plus progressive. La différence de comportement est surtout marquée au niveau du signal de thermogravimétrie. Le balsa a une perte de masse bien plus importante que celle de l'ébène. Ceci met en évidence une résistance importante du bois d'ébène par rapport aux autres espèces étudiées. La densité du matériau à traiter joue un rôle important lors du procédé de réification. Les bois les plus denses présentent une résistance accrue vis-à-vis des réactions de dégradation thermique. La porosité des bois étudiés peut expliquer la fragilité des essences peu denses : une quantité importante d'air se trouve piégée dans le matériau au moment de la pyrolyse. Des phénomènes d'oxydation peuvent donc se

superposer aux réactions de pyrolyse et conduire à une perte de masse supplémentaire par rapport aux bois denses tels que l'ébène.

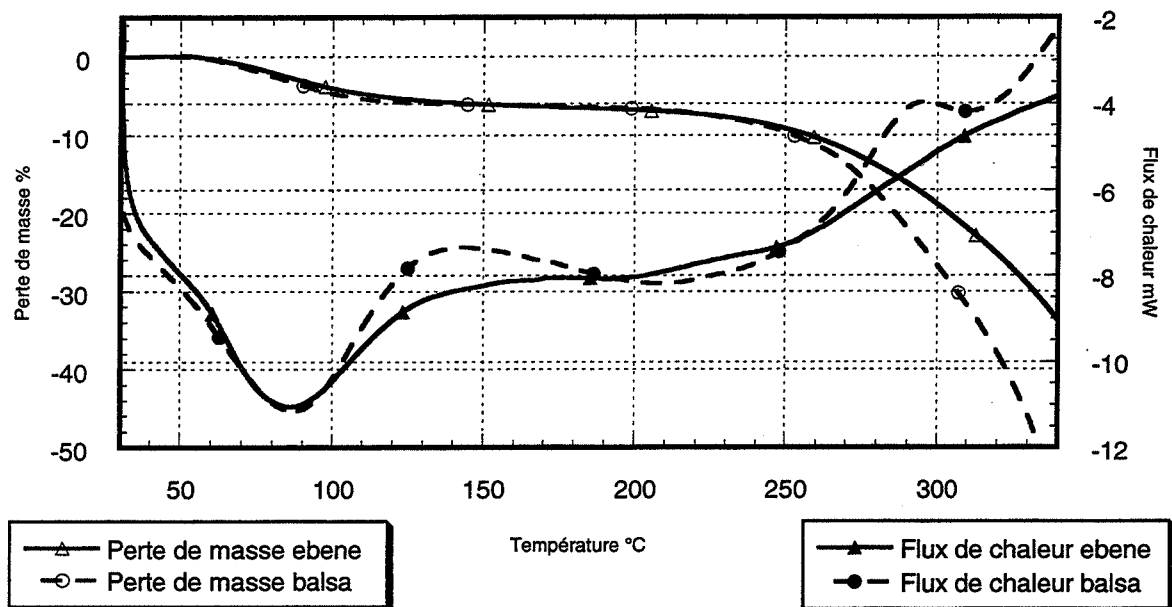


Fig. III-3-9 Comportement thermique de deux bois exotiques

### 3-2-6 Différence de comportement entre résineux et feuillus

Afin de comparer le comportement thermique d'un feuillu et d'un résineux, nous avons superposé (fig. III-3-10) les thermogrammes du peuplier (qui sera donc notre représentant de la famille des feuillus) à ceux de l'épicéa (famille des résineux).

Le comportement thermique de ces deux essences est similaire à tout point de vu (flux thermique et perte de masse). Les différences de comportement thermique entre un feuillu et un résineux sont peu marquées, bien que leurs propriétés macroscopiques et leur composition chimique soient souvent très différentes par ailleurs. On dénote une hétérogénéité de comportement chez les résineux par rapport aux feuillus. De plus, la présence abondante de résines dans le bois des conifères peut conduire à des comportements thermiques différents entre le bois de cœur et l'aubier de ces essences.

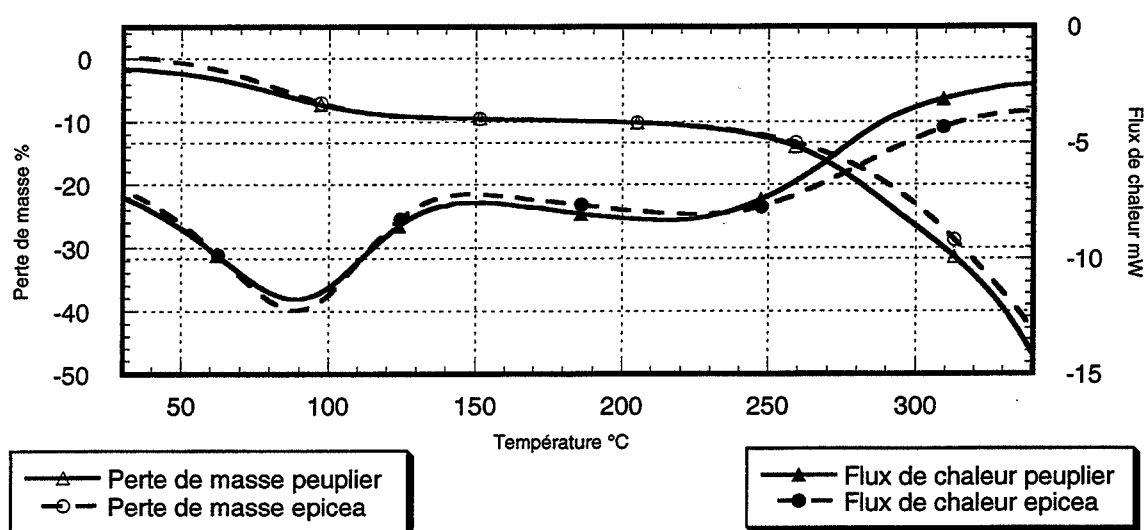


Fig. III-3-10 Comportement thermique d'un feuillu et d'un résineux

Cependant, il faut rappeler que l'analyse TG-DSC est effectuée sur des échantillons dont l'épaisseur ne dépasse pas 1mm afin d'éviter tout phénomène de gradient thermique au sein de l'échantillon. Dans le cas de traitements à l'échelle d'échantillons massifs (planches ou piquets), on note une très grande différence de comportement thermique entre feuillus et résineux. En effet, les feuillus sont sujets à d'importants phénomènes exothermiques à haute température (au-delà de 240°C) par rapport aux résineux. Ces différences de comportement pourraient être dues à un effet de masse et s'expliquent, d'une part, par une mauvaise conductivité thermique du bois (les dégagements de chaleur engendrés par les réactions chimiques sont mal évacués et peuvent provoquer un emballement thermique) et d'autre part par des réactions secondaires entre les gaz issus de la dégradation du bois et le matériau solide. Ce phénomène a été étudié par Ahuja et al. [AHUJA et al. 1996] qui concluent que les réactions secondaires entraînent un accroissement de l'exothermicité lors de la pyrolyse.

Le traitement thermique simultané de différentes espèces est à proscrire au vu des différences de comportement observées à l'état massif pour les diverses essences étudiées.

### 3-3 Analyse des produits volatils de dégradation du bois par FTIR

#### 3-3-1 Produits détectés

Les produits volatils issus de la dégradation du bois sont entraînés par une ligne de transfert thermostatée dans un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres infrarouges sont enregistrés toutes les quatre secondes. L'appareil permet, en outre, le suivi en continu de cinq bandes spectrales définies par l'utilisateur.

La figure III-3-11 présente quatre spectres infrarouges obtenus à différentes températures lors de la pyrolyse du châtaignier. Les pics ont été attribués de la façon suivante :

- $965\text{ cm}^{-1}$ - $1088\text{ cm}^{-1}$  : le méthanol noté **MeOH**
- $1120\text{ cm}^{-1}$ - $1220\text{ cm}^{-1}$  : l'acide acétique noté **AcOH**
- $1710\text{ cm}^{-1}$ - $1720\text{ cm}^{-1}$  : le furfural
- $2032\text{ cm}^{-1}$ - $2220\text{ cm}^{-1}$  : le monoxyde de carbone **CO**
- $2230\text{ cm}^{-1}$ - $2400\text{ cm}^{-1}$  : le dioxyde de carbone noté **CO<sub>2</sub>**
- $2620\text{ cm}^{-1}$ - $3168\text{ cm}^{-1}$  : les composés organiques possédant une vibration C-H notés **C-H**
- $3320\text{ cm}^{-1}$ - $3990\text{ cm}^{-1}$  : l'eau notée **H<sub>2</sub>O**.

On peut noter la présence de bandes parasites de l'eau dans la région  $1400\text{ cm}^{-1}$ , d'un pic parasite du dioxyde de carbone, de l'acide acétique et du méthanol dans la région spectrale  $3000\text{ cm}^{-1}$ - $3500\text{ cm}^{-1}$ . L'acide acétique présente également un pic à  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

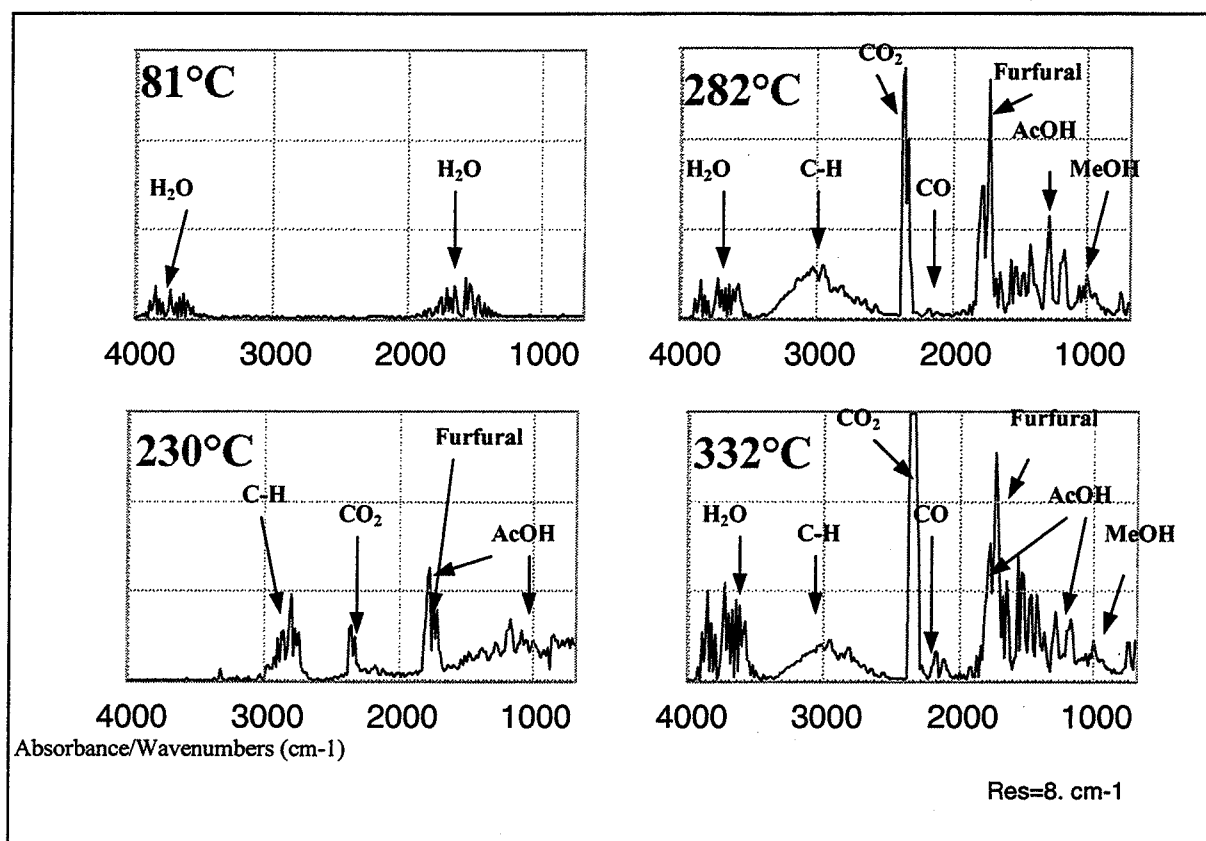


Fig. III-3-11 Spectres infrarouges obtenus lors de la pyrolyse du châtaignier

Tous les spectres infrarouges obtenus au cours de cette étude sont représentés en annexe 2.

### 3-3-2 Produits émis lors de la pyrolyse de feuillus

Les spectres infrarouges obtenus lors de l'analyse thermique d'un feuillu (le châtaignier) sont représentés en figure III-3-12.



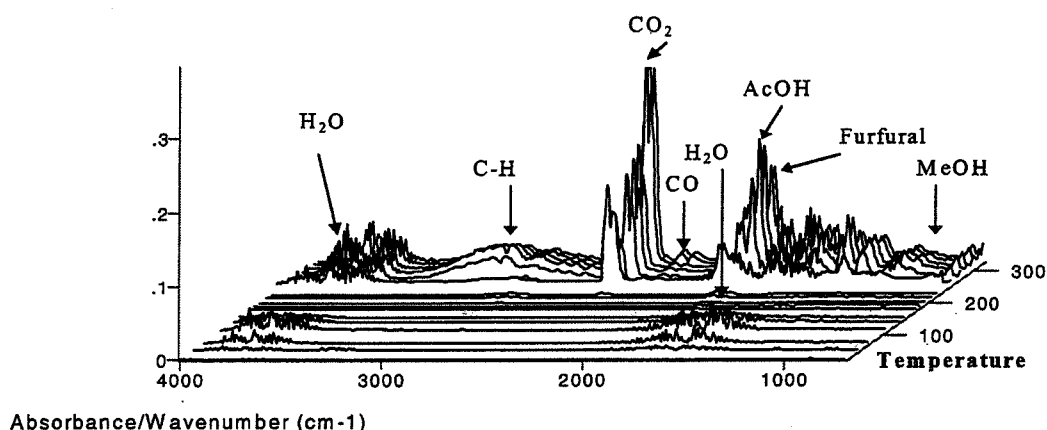


Fig. III-3-12 Spectres infrarouges obtenus lors de pyrolyse d'un feuillu (châtaignier)

On observe le départ de divers produits tels que l'eau, le CO, le CO<sub>2</sub>, le méthanol, l'acide acétique et le furfural. Le spectromètre utilisé nous permet de suivre l'évolution de cinq bandes spectrales (diagrammes de Gramm-Schmidt) :

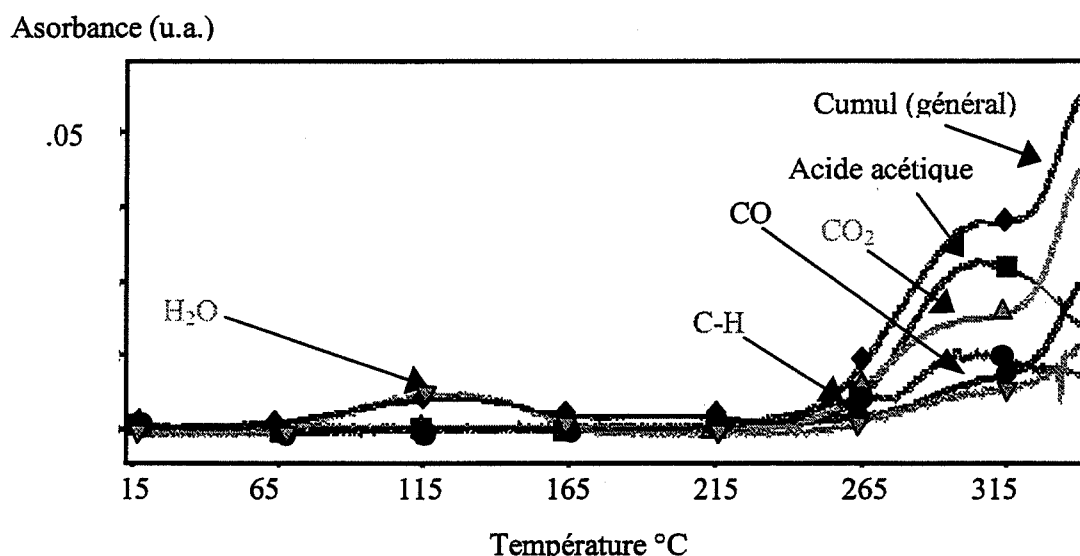


Fig. III-3-13 Évolution des composés de pyrolyse du châtaignier

Au cours de cette étude, nous avons choisi de suivre l'évolution des bandes caractéristiques de l'acide acétique (AcOH), du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), de produits organiques divers (C-H) et de l'eau (H<sub>2</sub>O). L'émission de méthanol au cours de la pyrolyse n'est pas suivi car ce produit présente une évolution monotone quelle que soit l'espèce de bois étudiée. L'évolution du furfural est identique à celle

de l'acide acétique. La figure III-3-13 illustre le départ de ces cinq composés en fonction de la température.

Le profil des départs gazeux permet facilement de retrouver les trois phases décrites lors de l'analyse TG-DSC :

- une phase de séchage avec départ d'eau entre 50°C et 150°C
- une phase sans détection de produits entre 150°C et 220°C
- la dégradation thermique du bois à haute température avec départ de nombreux produits volatils (240°C et au-delà).

L'étude menée sur le peuplier (fig. III-3-14) montre des dégagements analogues, bien que moins importants, à ceux observés pour le châtaignier. L'échantillon présente une humidité de départ faible (absence de dégagement d'eau de séchage).

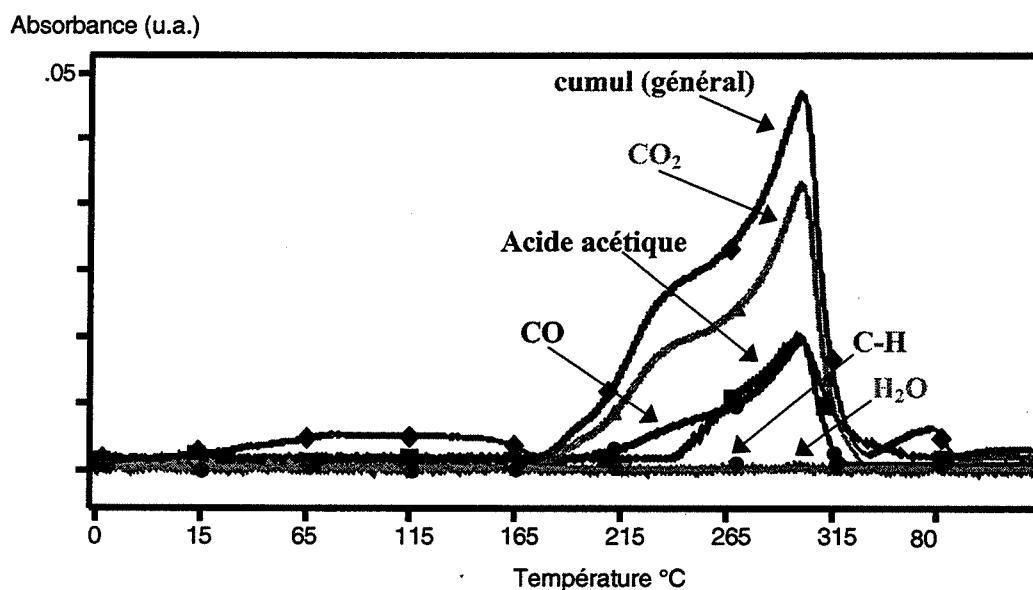


Fig. III-3-14 Évolution des composés de pyrolyse du peuplier

Pour ces deux essences, on constate que la dégradation à haute température se fait en deux étapes (courbe de cumul de tous les départs), alors que pour le hêtre, le charme et le frêne, cette même courbe présente trois épaulements (fig. III-3-15, fig. III-3-16 et fig. III-3-17).

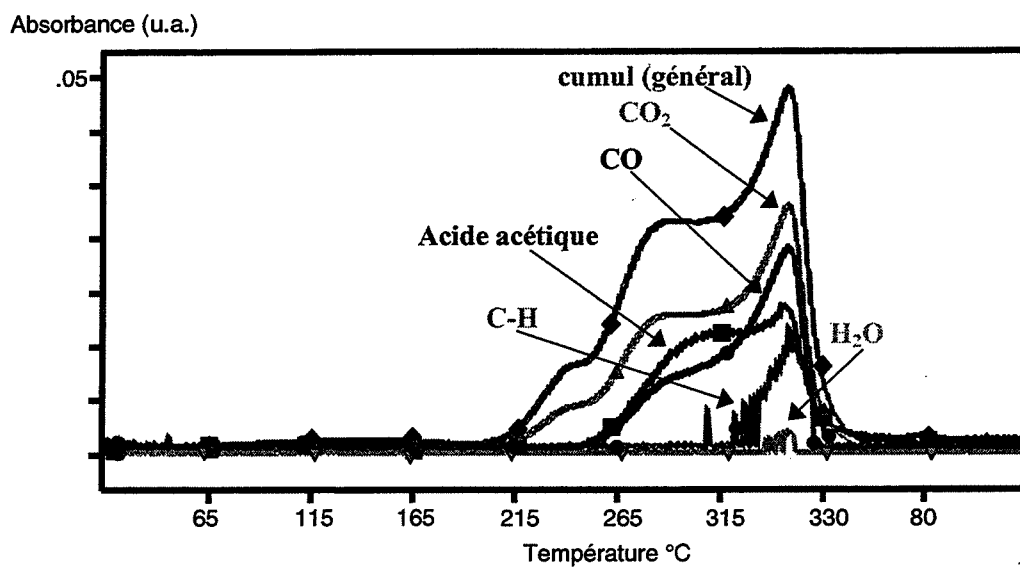


Fig. III-3-15 Évolution des composés de pyrolyse du hêtre

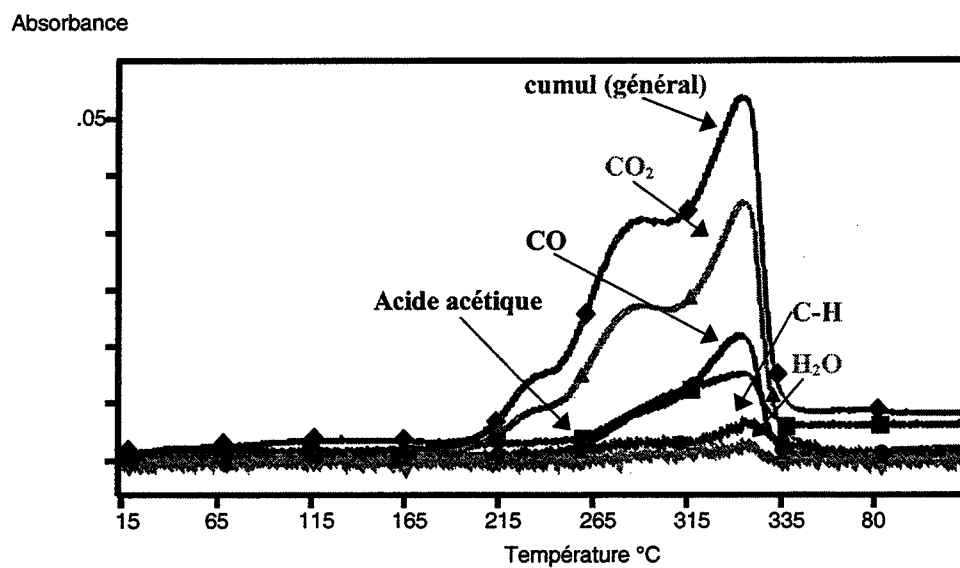


Fig. III-3-16 Évolution des composés de pyrolyse du charme

Absorbance (u.a.)

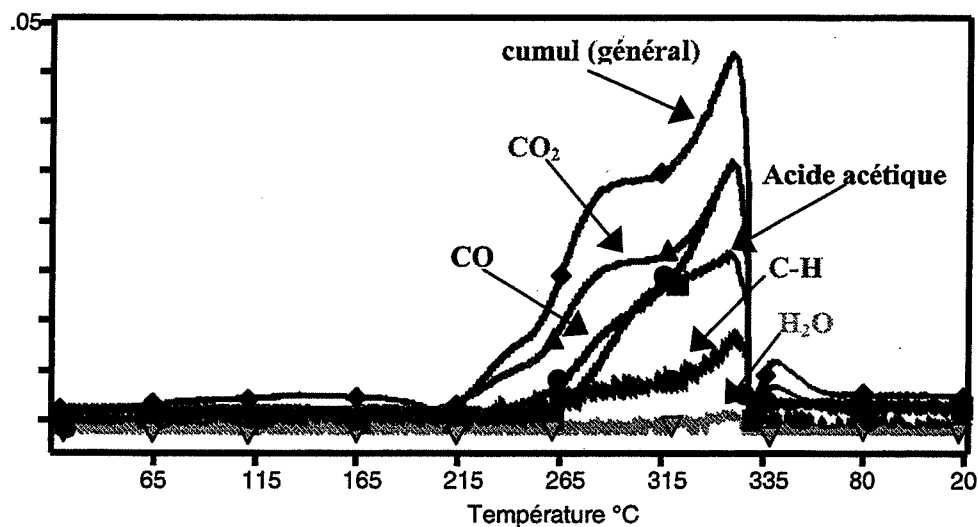


Fig. III-3-17 Évolution des composés de pyrolyse du frêne

Le chêne français ne présente pas d'épaulements au niveau de la courbe du cumul des émissions gazeuses (fig. III-3-18). Cependant, on voit un départ très net du  $\text{CO}_2$  en deux étapes. Tout comme les autres feuillus, le chêne français émet beaucoup de produits organiques au cours de sa pyrolyse.

Absorbance (u.a.)

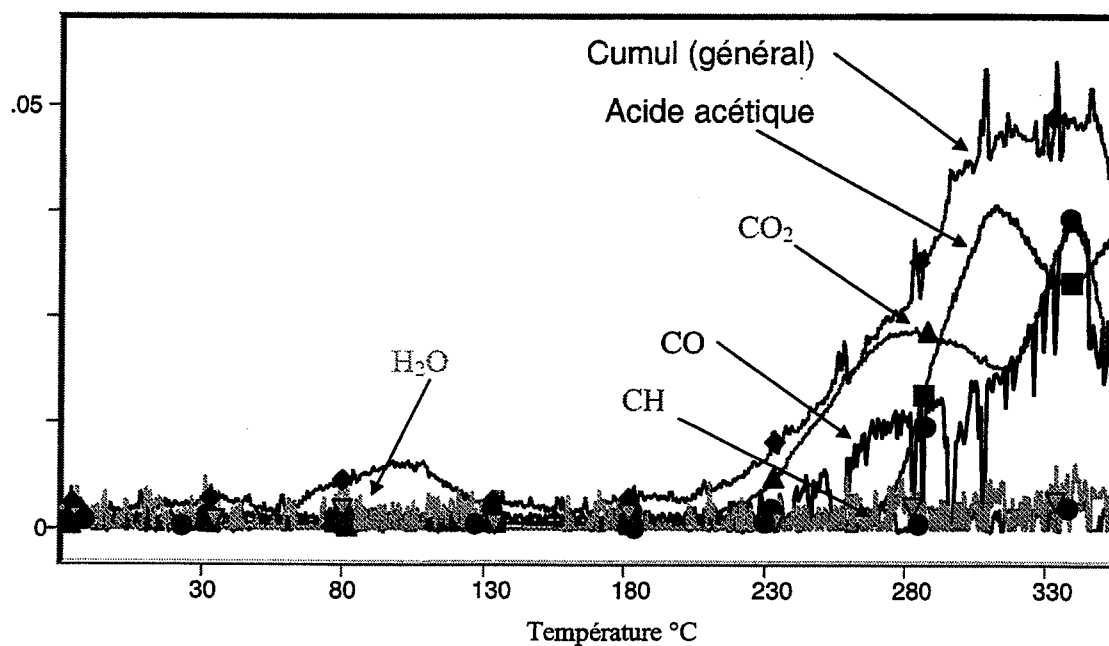


Fig. III-3-18 Évolution des composés de pyrolyse du chêne français

### 3-3-3 Produits émis lors de la pyrolyse des résineux

Les produits détectés sont identiques à ceux observés lors de la pyrolyse de feuillus. Seules les quantités relatives et les températures d'apparition de ces éléments diffèrent.

#### 3-3-3-1 Cas du pin sylvestre

Le pin sylvestre a révélé un comportement anormal lors de l'étude TG-DSC, en raison de la présence de résines dans le bois de cœur. L'observation comparative des spectres infrarouges de l'aubier (fig. III-3-19) et du bois de cœur (fig. III-3-20) met en évidence la présence des résines. En effet, on note l'apparition de pics dans la région  $3000\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des produits organiques au moment du séchage (aux alentours de  $100^\circ\text{C}$ ). Nous assistons non pas à une dégradation du matériau (température trop faible) mais à un départ de résines volatilisées ou entraînées par la vapeur d'eau émise lors du séchage. L'évolution des départs gazeux (dont le méthanol) est représentée en figure III-3-21. Aucune différence n'est à noter entre le comportement de l'aubier et celui du bois de cœur à haute température.

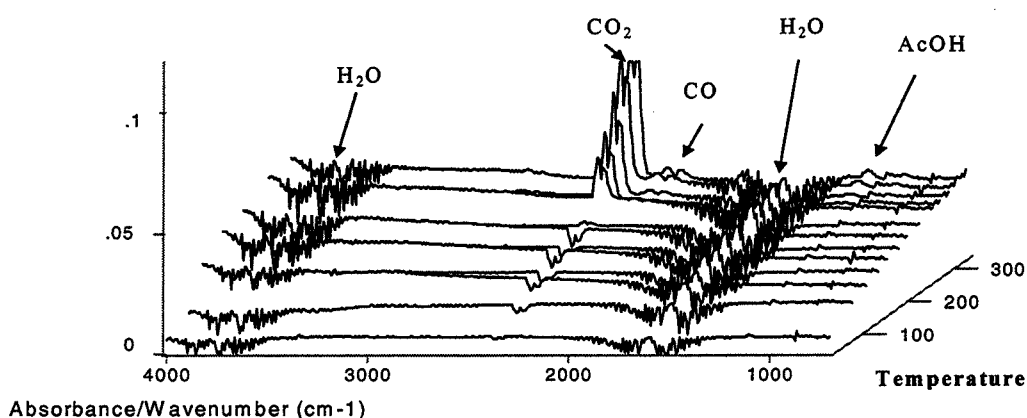


Fig. III-3-19 Spectres infrarouges obtenus lors de la pyrolyse de l'aubier du pin sylvestre

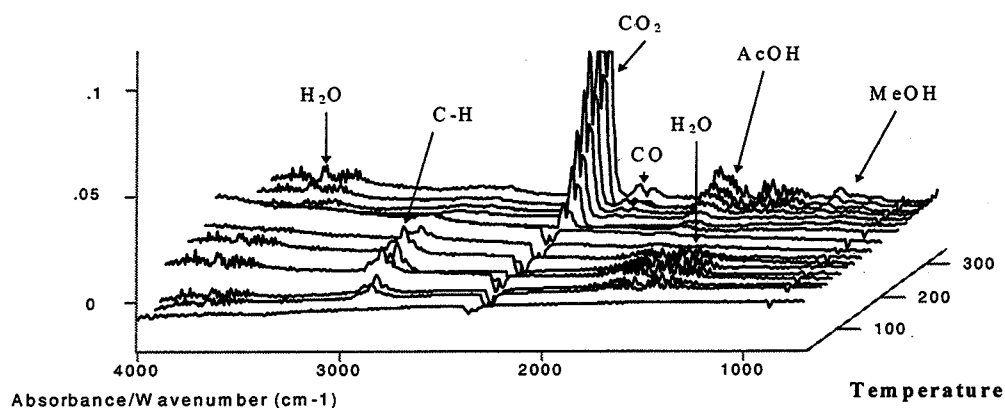


Fig. III-3-20 Spectres infrarouges obtenus lors de la pyrolyse du bois de cœur du pin sylvestre

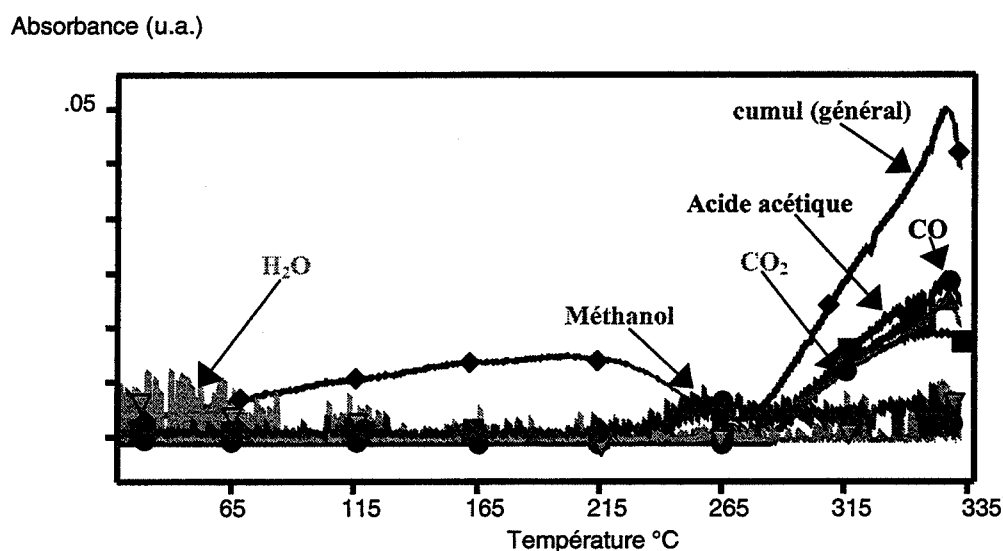


Fig. III-3-21 Évolution des composés de pyrolyse de l'aubier du pin sylvestre

### 3-3-3-2 Étude des autres résineux

Les résineux ont des départs de produits volatils similaires. La figure III-3-22 présente les départs gazeux observés lors de l'analyse TG-DSC du pin maritime.

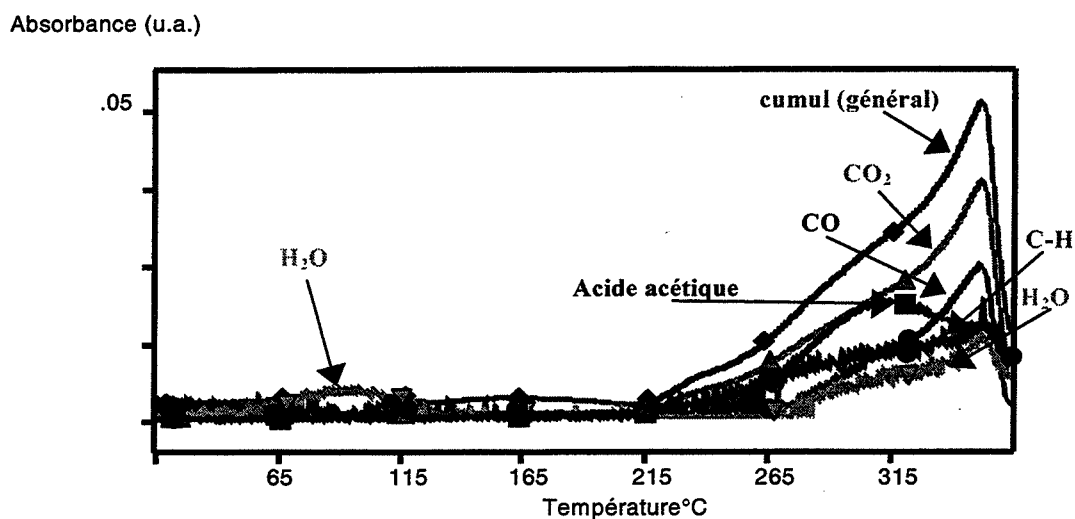


Fig. III-3-22 Évolution des composés de pyrolyse du pin maritime

On y retrouve les trois phases de traitement décrites précédemment : séchage, phase sans départs gazeux puis phase de dégradation thermique du matériau.

Nous observons trois épaulements à haute température en ce qui concerne les départs cumulés de produits volatils du douglas (fig. III-3-23) et de l'épicéa (fig. III-3-24). Ces épaulements sont bien moins marqués que dans le cas des feuillus.

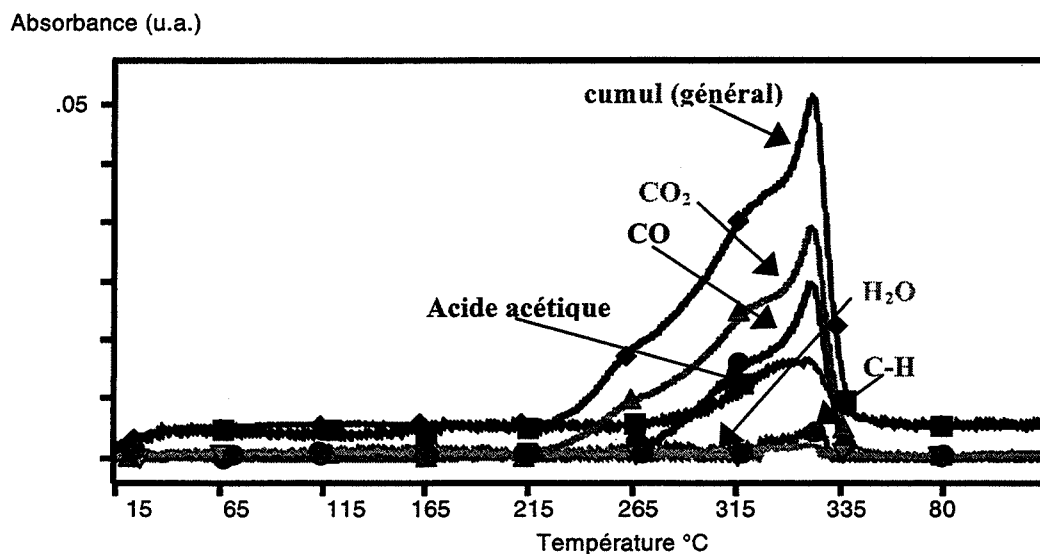


Fig. III-3-23 Évolution des composés de pyrolyse du douglas

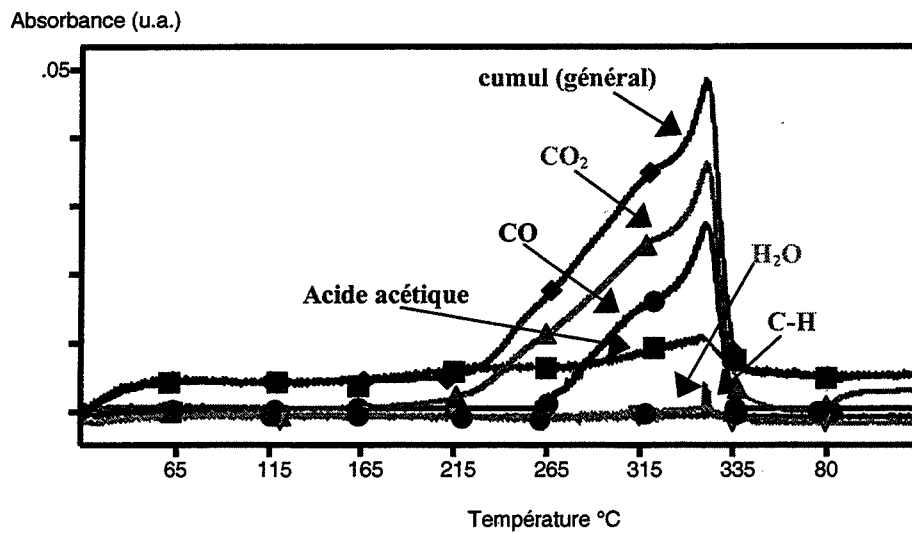


Fig. III-3-24 Évolution des composés de pyrolyse de l'Épicéa

### 3-3-4 Produits émis lors de la pyrolyse de bois exotiques

Le comportement du balsa (fig. III-3-25) est proche de celui d'un feuillu. On distingue clairement trois épaulements à haute température.

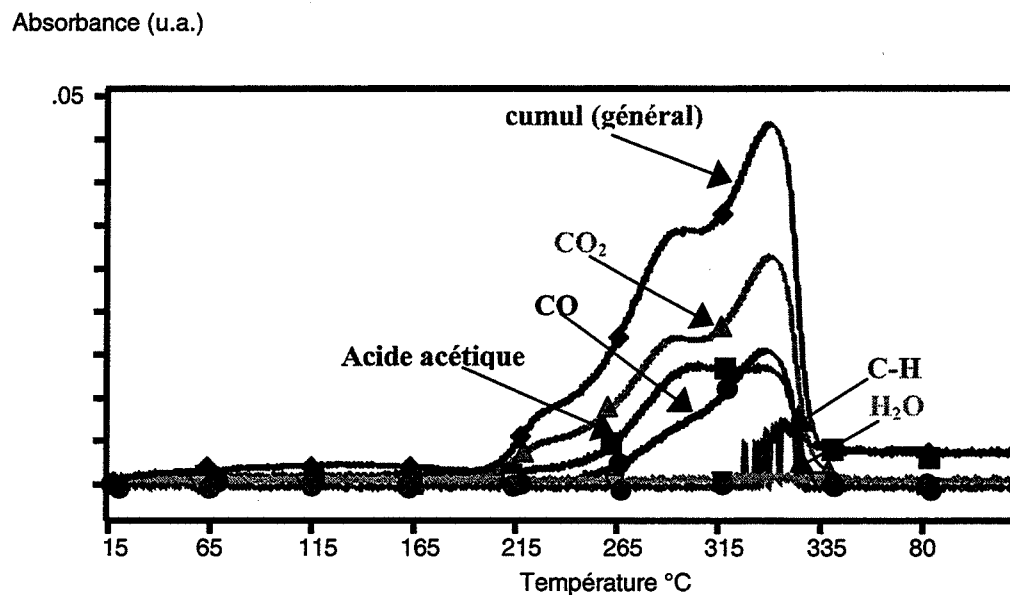


Fig. III-3-25 Évolution des composés de pyrolyse du balsa



L'analyse des produits émis lors de la pyrolyse du balsa corrèle le comportement thermique de cette essence. Les différentes étapes lors de la dégradation thermique à haute température sont très marquées pour le balsa.

L'ébène s'est révélé être résistant au traitement thermique (faible perte de masse). Les départs gazeux sont similaires à ceux observés lors de la pyrolyse d'un résineux (fig. III-3-26). Bien que le balsa et l'ébène sont, tous deux, des feuillus, leur comportement thermique est très différent.

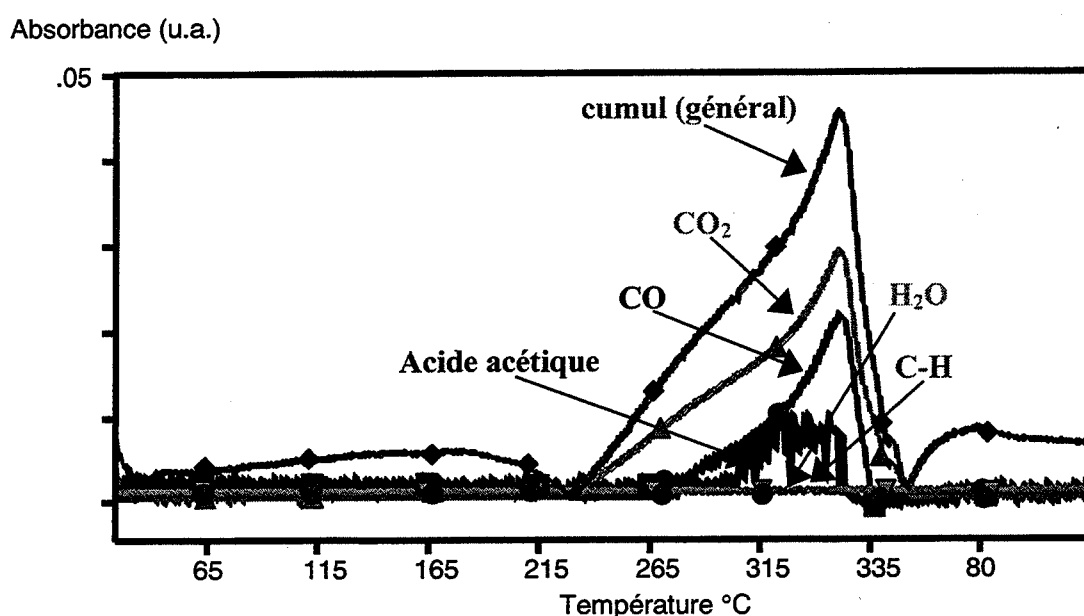


Fig. III-3-26 Évolution des composés de pyrolyse de l'ébène

### 3-4 Modifications physico-chimiques lors de la pyrolyse

Le couplage TG-DSC permet de suivre le comportement thermique d'un échantillon de bois soumis à une pyrolyse, alors que l'analyse infrarouge des produits de dégradation permet de mieux cerner les mécanismes chimiques de dégradation du bois. En effet, la connaissance chimique du matériau de départ ainsi que l'analyse des produits volatils émis lors de la pyrolyse, permettent de remonter aux réactions chimiques de dégradation.

### **3-4-1 Rappels et travaux antérieurs**

Les bois issus d'essences feuillues ont une composition chimique spécifique différente de celle des résineux : les feuillus possèdent un taux de lignine inférieur à celui des résineux et leurs hémicelluloses sont essentiellement composées de pentosanes (xylane). Ces chaînes de polysaccharides sont fortement substituées. Les principaux substituants sont des groupements acétyles (70%) et des groupements acides glucuroniques (10%).

Les résineux possèdent des hémicelluloses spécifiques riches en mannanes et en galactanes. Le taux de pentosanes tels que le xylane est bien plus faible que celui des feuillus. L'acide glucuronique constitue le principal groupement de substitution des hémicelluloses des résineux.

Les études antérieures menées par Avat [AVAT 93] sur la pyrolyse des principaux constituants du bois conduisent aux conclusions suivantes :

- la cellulose est le composé qui présente la plus grande résistance thermique et ne se dégrade qu'au-delà de 340°C
- la dégradation de la lignine débute très lentement dès 150°C et s'accompagne d'un dégagement de méthanol et de dioxyde de carbone. La lignine des résineux est plus résistante que celle des feuillus
- les hémicelluloses sont les composés les moins stables. Les chaînes à base de mannanes, galactanes et arabinanes sont plus fragiles que les chaînes de xylanes. La présence de substituants du type acide glucuronique, acétyle et 4-O-méthyle fragilise encore davantage ces chaînes.

On peut donc s'attendre à une résistance thermique différente lors de la pyrolyse de feuillus et de résineux. La nature des hémicelluloses de chaque espèce de bois pourrait jouer un rôle fondamental lors du traitement thermique. On admet généralement que les résineux sont moins résistants au traitement thermique que les feuillus [AVAT 93].

### 3-4-2 Mécanismes de dégradation et produits volatils émis lors de la pyrolyse du bois

Les études menées sur la pyrolyse du bois montrent que la cellulose n'est pas dégradée aux températures mises en œuvre lors du procédé de réticulation. Seuls des phénomènes de dépolymérisation sans départs de produits volatils peuvent affecter ce polymère. L'effet du traitement thermique sur le degré de cristallinité de la cellulose est abordé au paragraphe 7 de cette partie.

La lignine subit des dégradations au-delà de 200°C qui s'accompagnent d'un dégagement de méthanol. Le nombre important de groupements méthoxyles présents au sein de ce polymère serait à l'origine du méthanol émis lors de la pyrolyse du bois.

Les groupements acides glucuroniques présents au niveau des hémicelluloses des résineux et des feuillus sont très sensibles au traitement thermique et se décomposent rapidement par décarboxylation [AVAT 93] au-delà de 200°C (départ de CO<sub>2</sub>). L'acide acétique détecté par infrarouge provient des groupements acétyles des hémicelluloses.

En résumé, les départs gazeux sont interprétés de la façon suivante :

- l'eau est émise au séchage puis à haute température par des réactions de déshydratation intramoléculaires
- le méthanol est issu des groupements méthoxyles et hydroxyméthyles présents au sein de la lignine et des hémicelluloses
- l'acide acétique provient de la dégradation des groupements acétyles des hémicelluloses
- le furfural est un produit de dégradation des xylanes
- le dioxyde de carbone est dû à des réactions de décarboxylation des hémicelluloses (acides glucuroniques) et de la lignine
- le monoxyde de carbone et les produits organiques (notés C-H) n'apparaissent qu'à très hautes températures lorsque le matériau est le siège de réactions de dégradations thermiques complexes.

### **3-4-3 Étude de la dégradation de différentes essences**

#### *Les feuillus*

On constate que le châtaignier, le peuplier, le hêtre, le charme, le chêne et le frêne donnent lieu à des départs gazeux similaires. Le châtaignier émet plus de produits organiques, tels que l'acide acétique et le furfural, que les autres essences (spectres infrarouges en annexe 2). Pourtant, la composition chimique de toutes ces espèces de feuillus est quasiment identique selon la littérature. Le châtaignier est une essence riche en substituants acétyles, ce qui favorise les réactions d'hydrolyse acide ainsi que la dégradation des glucides en furfural. Cependant, la stabilité thermique du châtaignier n'est pas amoindrie par rapport aux autres feuillus étudiés.

#### *Les résineux*

Les profils de dégagements gazeux observés pour les résineux sont similaires entre eux. On note principalement un dégagement de dioxyde de carbone et l'émission de peu de produits organiques (acide acétique, méthanol ou furfural). L'absence d'acide acétique et de furfural s'explique par la composition chimique des résineux : présence de peu de pentosanes et de peu de groupes acétyles. Seul le pin maritime est sujet à des dégagements d'acide acétique plus importants en raison d'un fort taux de substituants acétyles. Le taux de méthanol émis est plus faible pour les résineux. Il est probable que les unités syringyles soient thermiquement plus fragiles que les unités gâïacyles.

#### *Les bois exotiques*

Le balsa a un comportement proche de celui des feuillus. La composition chimique de ce bois (52 % de cellulose, 19 % de pentosanes et 25 % de lignines) rappelle celle d'un feuillu et explique la similarité de comportement thermique.

L'ébène présente un profil de départs gazeux proche de celui des résineux. On peut donc s'attendre à une composition chimique très différente de celle du balsa.

### **3-5 Conclusion sur le couplage TG-DSC-FTIR**

Un des avantages de la technique TG-DSC-FTIR est le grand nombre d'informations obtenues à partir d'un même échantillon. Lorsque l'on connaît l'anisotropie naturelle de ce matériau, on évalue mieux la puissance d'un tel outil dans le domaine du traitement thermique du bois. La technique FTIR pose quand même quelques problèmes : il est délicat de faire une évaluation quantitative des départs gazeux et des produits tels que l'eau sont très difficilement quantifiables par infrarouge (grande dépendance de l'absorption vis-à-vis de la température de la cellule).

Cette étude nous a permis de mieux cerner les mécanismes de dégradation thermique du bois. Lors de pyrolyses effectuées à basses températures (de 20°C à 350°C), le comportement thermique global du bois peut être scindé en 3 étapes : une phase de séchage à 100°C, une phase athermique sans libération de composés organiques entre 150°C et 230°C et la dégradation thermique de l'échantillon au-delà de 230°C. Les résineux ont des comportements thermiques plus hétérogènes que les feuillus. La présence de résines au sein des bois de cœur permet d'expliquer, en partie, ces différences de comportement.

La densité du matériau apparaît comme un paramètre important lors du traitement thermique. Les échantillons poreux (balsa) présentent une fragilité thermique accrue par rapport aux bois denses (ébène).

La structure chimique des différents échantillons étudiés conduit à des départs gazeux en deux étapes (résineux) ou en trois étapes (feuillus). La composition chimique des hémicelluloses joue un rôle important sur la nature et la quantité de produits organiques émis lors de la pyrolyse du bois.

#### **4 Analyse des modifications chimiques du bois rétifé par spectroscopie infrarouge.**

Au cours du traitement thermique, le bois subit des modifications chimiques. Certains groupes fonctionnels disparaissent alors que d'autres sont créés.

La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet l'identification de groupes fonctionnels au sein d'un matériau à l'état solide. Cette technique a, par ailleurs, largement été utilisée pour caractériser des échantillons de bois ayant subi divers traitements chimiques (acétylation par exemple). L'attribution des pics d'absorption a fait l'objet de nombreux travaux [KUO 88],[MICHELL 65], [LIANG 60], [HARRINGTON 64], [KOSIKOVA 93].

Le tableau III-4-1 résume les principales bandes d'absorption du bois dans le domaine spectral  $600\text{cm}^{-1}$  -  $4000\text{cm}^{-1}$ .

Il est toutefois important de noter que les augmentations d'intensité de bandes existantes peuvent correspondre à l'apparition de groupes fonctionnels différents de ceux présents initialement dans le bois. Par exemple, une augmentation de la bande d'absorption à  $1730\text{cm}^{-1}$  ne correspond pas forcément à une augmentation des groupements C=O présents dans les xylanes du bois, car toute apparition de fonctions aldéhydes ou cétones dans un des constituants du bois peut provoquer une augmentation de cette bande d'absorption.

Fréquence cm <sup>-1</sup>	Attribution majeure	
3300	O-H lié [cisaillement]	Polysaccharides
2900	C-H [élongation symétrique]	Polysaccharides
1740	Groupe esters C=O [élongation symétrique]	Xylanes acétylés
1720	Groupes C=O non conjugués au cycle aromatique (aldéhydes et cétones)	Hémicelluloses
1660	Groupes C=O conjugués au cycle aromatique [élongation symétrique]	Lignines
1600	C=C cycle aromatique [élongation symétrique]	Lignines, tannins
1505	C=C cycle aromatique [élongation symétrique]	Lignines, tannins
1460	C-H de groupes méthyles et méthylènes [élongation asymétrique]	Lignines, Polysaccharides
1425	Déformation dans le plan de groupes C-H et vibration aromatique	Lignines, Polysaccharides
1370	Déformation dans le plan de groupes CH <sub>2</sub>	Polysaccharides
1325	Vibration C <sub>aromatiques</sub> -O des unités syringyles et déformation dans le plan de groupes CH <sub>2</sub>	Lignines, Polysaccharides
1275	Vibration C <sub>aromatiques</sub> -O des unités gaïacyles	Lignines
1240-1230	Déformation des groupes acétyles (xylanes) et vibrations des unités syringyles	Lignines, Polysaccharides
1160	Vibration C-O-C des hémicelluloses et de la cellulose [élongation asymétrique]	Polysaccharides
1110	Vibration O-H de la cellulose et des hémicelluloses	Polysaccharides
1050	Vibration C-O de la cellulose et des hémicelluloses	Polysaccharides
895	Vibration des liaisons glycosidiques	Polysaccharides
870	Vibration cycle aromatique trisubstitués (1,3,4)	Lignines conifères
830	Vibration cycle aromatique trisubstitués (1,3,4,5)	Lignines feuillus
810	Vibration cycle aromatique trisubstitués	Lignines conifères
680	Vibration de déformation dans le plan groupe C-OH	Cellulose

Tab. III-4-1 Principales bandes d'absorption infrarouge du bois [KUO 88]

#### 4-1 Matériel et méthode

L'appareillage est constitué d'un spectromètre à transformée de Fourier BIORAD FTS 185 (Digilab) muni d'un accessoire de réflexion diffuse modèle *Harrick* modifié de manière à pouvoir acquérir le spectre sans aucune altération de l'échantillon.

Les spectres obtenus en réflexion diffuse peuvent se comparer à ceux obtenus de manière classique (absorption) à l'aide de l'algorithme de M. Kubelka-Munk [KUBELKA et al. 31], les unités K.M. étant celles de l'ordonnée. La validité de la théorie de Kubelka et Munk lors de l'étude de bois massif a été étudiée par Tsuchikawa et al. [TSUCHIKAWA 96]. Les auteurs concluent que la théorie de Kubelka et Munk est valable sur l'ensemble du domaine infrarouge et proche infrarouge.

Certaines précautions sont nécessaires pour utiliser cette méthode [DEPECKER 88], notamment l'assurance de ne pas avoir de réflexion spéculaire. La taille des particules doit impérativement être inférieure à la longueur d'onde [GIBERT 95].

Les avantages d'une telle technique sont nombreux :

- Absence d'altération de l'échantillon par un broyage et une compression intense en vue d'obtenir une pastille à base de bromure de potassium (méthode classique utilisée avec les appareils dispersifs ne possédant pas assez d'énergie pour travailler en mode réflexion).
- Rapidité de l'obtention d'un spectre qui permet d'effectuer un plus grand nombre d'acquisitions (échantillonnage important).
- Non-homogénéisation du matériau qui permet de choisir la zone d'observation avec plus de facilité (en agissant simplement sur le positionnement de la face soumise à l'irradiation).
- Non-destruction de l'échantillon qui permet d'effectuer des analyses complémentaires sur le même échantillon.
- Possibilité d'observer plus facilement la surface du matériau, qui peut être privilégiée par rapport au volume (certaines phases de surface très minces peuvent être masquées en utilisant la technique de pastillage).
- Pas de problème de dilution de l'échantillon dans une pastille de bromure de potassium.



Les spectres infrarouges obtenus sont reproductibles comme le montrent les figures III-4-1 et III-4-2 (les cinq spectres représentés sont obtenus sur cinq échantillons différents).

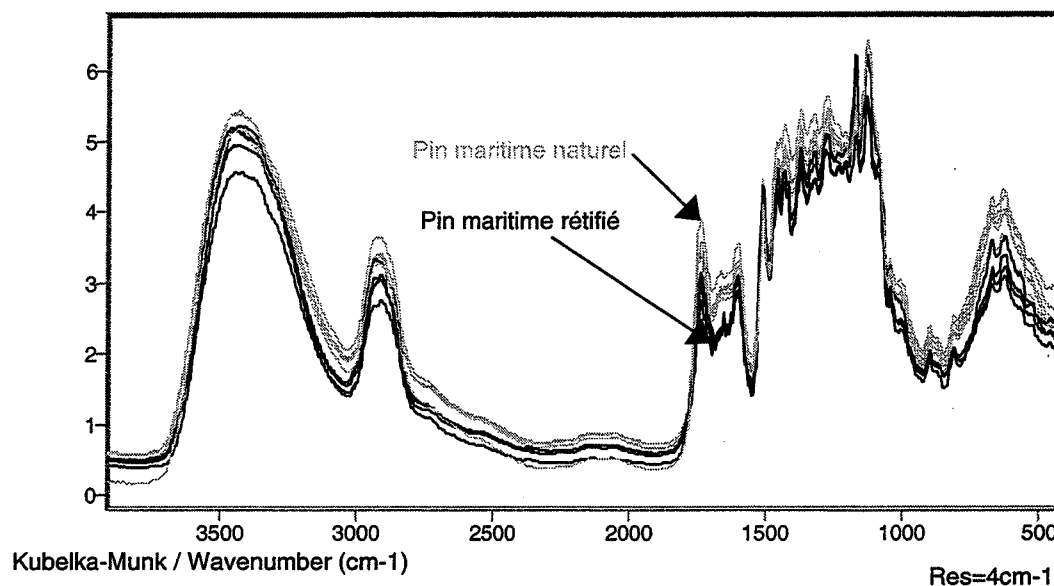


Fig. III-4-1 Reproductibilité des spectres infrarouges de  $4000\text{cm}^{-1}$  à  $400\text{cm}^{-1}$

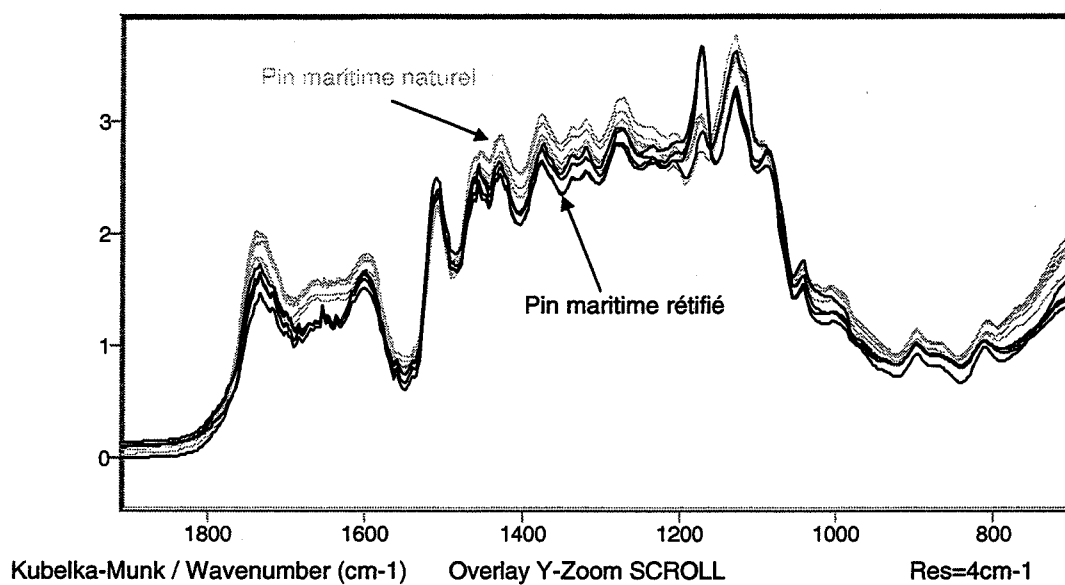


Fig. III-4-2 Reproductibilité des spectres infrarouges de  $1900\text{cm}^{-1}$  à  $600\text{cm}^{-1}$

Après chaque traitement en four pilote, des échantillons sont prélevés dans le bois traité ainsi que dans son homologue naturel. On obtient ainsi 5 spectres infrarouges pour

chaque matériau étudié. Un spectre est ensuite sélectionné afin de représenter au mieux le matériau étudié. On peut donc d'ores et déjà constater sur la figure III-4-2 que les spectres infrarouges obtenus pour le bois naturel sont quasiment identiques à ceux obtenus pour du bois rétifé. Le bois rétifé possède donc une structure chimique très proche de celle du bois naturel.

## 4-2 Étude infrarouge du pin maritime

Le pin maritime étudié est issu de diverses campagnes d'essais détaillées en chapitre 4. Les paramètres du procédé étudiés sont la température de traitement, le taux d'oxygène et le temps de séjour.

### 4-2-1 Étude de l'influence de la température de traitement par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges obtenus montrent que le traitement de réтификаction affecte principalement la région  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$  et plus particulièrement la région  $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$ . Les figures III-4-3 et III-4-4 représentent les spectres infrarouges obtenus pour diverses températures de réтификаction lors de traitements effectués sans apport d'azote mis à part lors du refroidissement.

Température [°C]	$1740\text{cm}^{-1}$ u.a.	$1660\text{cm}^{-1}$ u.a.	$1600\text{cm}^{-1}$ u.a.	$1510\text{cm}^{-1}$ u.a.	$1180\text{cm}^{-1}$ u.a.
Témoin	2,22	1,93	2,03	3,11	2,95
160	1,98	1,74	1,84	2,83	2,61
180	1,56	1,42	1,60	2,92	3,37
205	1,74	1,46	1,75	2,97	3,44
230	1,70	1,37	1,79	3,11	3,23
240	1,89	1,51	1,98	3,21	3,51

Tab. III-4-2 Evolution des intensités des pics IR lors de traitements du pin maritime sous air

On note une diminution de l'intensité de la bande à  $1650\text{cm}^{-1}$  lorsque la température croît. Cette zone est celle des fonctions aldéhydes et cétones du bois. La bande à  $1750\text{cm}^{-1}$  diminue légèrement. Cette bande est principalement due aux fonctions C=O présentes au sein des groupements acétyles des hémicelluloses.

La bande à  $1600\text{cm}^{-1}$  diminue alors que celle à  $1510\text{cm}^{-1}$  augmente légèrement. Ces deux bandes correspondent aux vibrations des liaisons C=C du cycle aromatique de la lignine. L'intensité de ces deux bandes est fortement liée aux substituants présents sur le cycle aromatique. Les lignines ont donc été modifiées, l'apparition de nouvelles liaisons C-C entre cycles aromatiques est probable.

Nous observons également une diminution de la bande à  $1460\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée à des vibrations des groupes C-H et  $\text{CH}_2$  des lignines et des hémicelluloses.

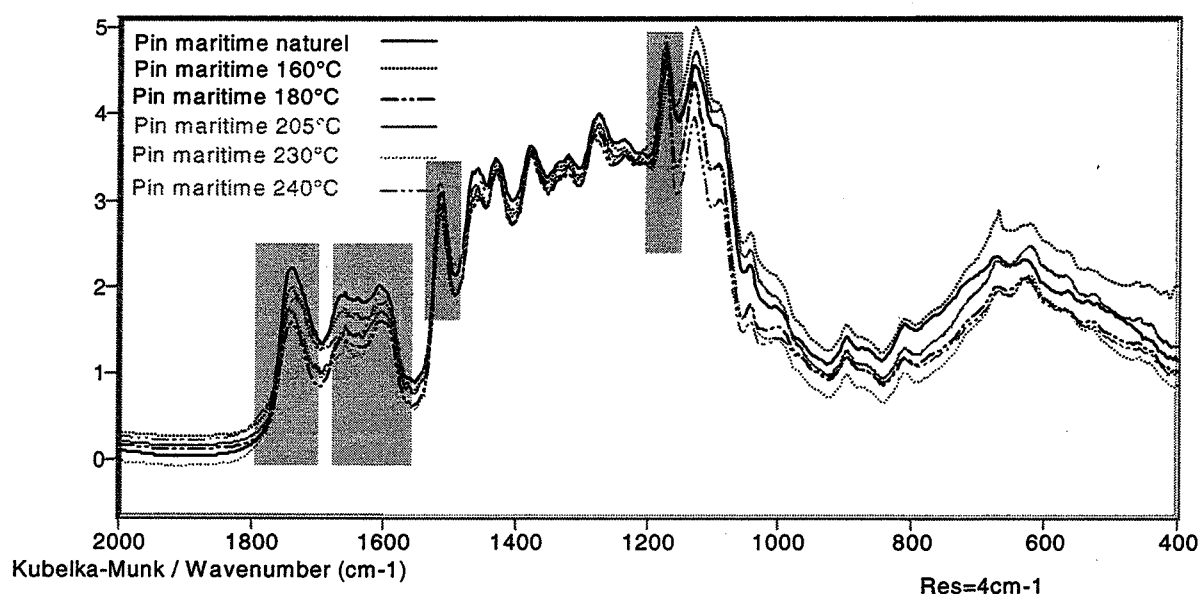


Fig. III-4-3 Spectres obtenus pour diverses températures de réification ( $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$ )

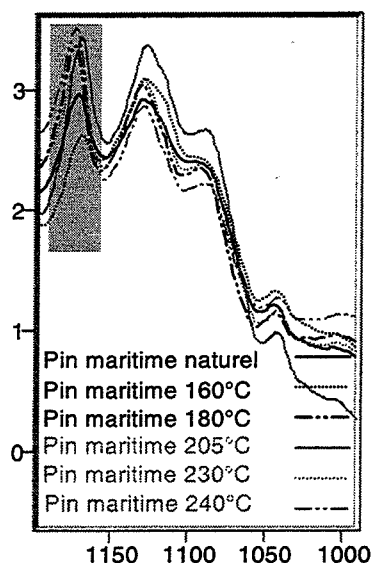


Fig. III-4-4 Spectres obtenus pour diverses températures de réтификаtion  
(1200cm<sup>-1</sup> - 1000cm<sup>-1</sup>)

L'augmentation de la bande à 1160cm<sup>-1</sup> peut s'expliquer par une augmentation de liaisons C-O-C au cours du traitement thermique. D'après Kosikova et al. [KOSIKOVA 93], les modifications observées à 1110cm<sup>-1</sup> (augmentation et élargissement de bande) témoignent d'une modification de l'environnement de la cellulose et des hémicelluloses ainsi qu'une rupture des liaisons hydrogène.

Le pin maritime traité présente une diminution des groupements C=O de type carbonyle (aldéhydes et cétones) et d'une augmentation des liaisons éther (-C-O-C-). On peut donc faire la spéculation que les liaisons C=O présentes au sein du bois se sont ouvertes pour former des ponts de type éther (C-O-C) avec d'autres composés du bois (lignine par exemple). Ceci tend à confirmer des phénomènes de réticulation au sein du bois au cours du traitement de réтификаtion et pourrait expliquer l'augmentation apparente du taux de lignine dans les bois rétifés. Des modifications du cycle aromatique de la lignine (départs de substituants ou création de nouvelles liaisons avec le cycle aromatique) sont également observées dans la région 1500cm<sup>-1</sup> – 1600cm<sup>-1</sup>.

Les figures III-4-5 et III-4-6 représentent les spectres infrarouges obtenus pour des traitements thermiques effectués à haute température sous azote.

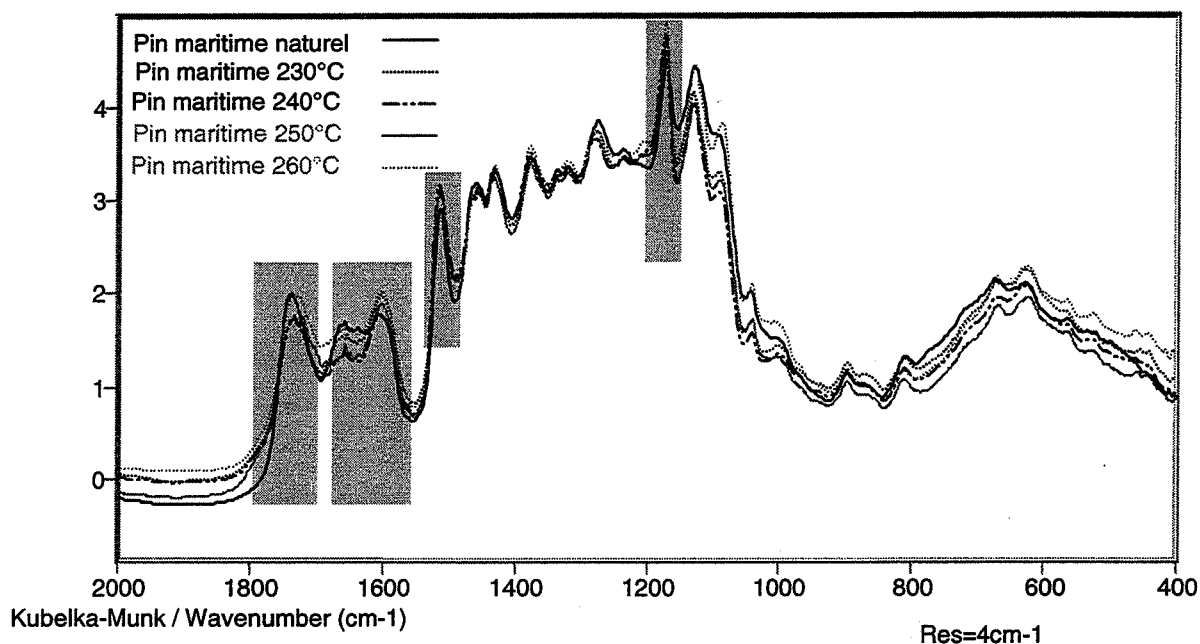


Fig. III-4-5 Spectres obtenus à haute température sous azote (2000cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup>)

On observe une augmentation de la bande à 1730cm<sup>-1</sup> et 1660cm<sup>-1</sup> au-delà de 240°C qui témoigne de la création de nouvelles liaisons C=C et C=O.

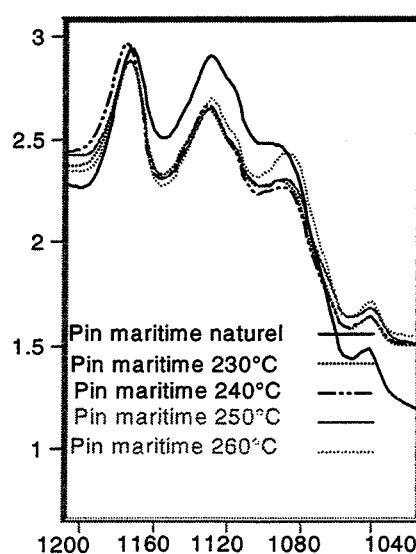


Fig. III-4-6 Spectres obtenus à haute température sous azote (1200cm<sup>-1</sup> - 1000cm<sup>-1</sup>)

Les modifications du cycle aromatique sont, à nouveau, observées (augmentation des bandes à  $1600\text{cm}^{-1}$  et  $1500\text{cm}^{-1}$ ). La région  $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$  est peu touchée par le traitement thermique sous azote.

Température [°C]	$1740\text{cm}^{-1}$ u.a.	$1660\text{cm}^{-1}$ u.a.	$1600\text{cm}^{-1}$ u.a.	$1510\text{cm}^{-1}$ u.a.
Témoin	1,97	1,72	1,77	2,88
230	1,77	1,57	1,97	3,09
240	1,72	1,06	1,87	3,19
250	2,03	1,11	1,87	3,09
260	1,97	1,60	2,08	2,94

Tab. III-4-3 Evolution des intensités des pics IR lors de traitements du pin maritime sous azote

Lors des traitements sous azote, on constate une diminution de toutes les fonctions C=O jusqu'à  $240^{\circ}\text{C}$  puis une augmentation de celles-ci à partir de  $250^{\circ}\text{C}$ .

#### 4-2-2 Étude de l'influence du taux d'oxygène par spectroscopie infrarouge

Au cours de cette étude, la température de réification a été fixée à  $230^{\circ}\text{C}$ . Les figures III-4-7 et III-4-8 représentent les spectres obtenus dans les régions  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$  et  $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$ .

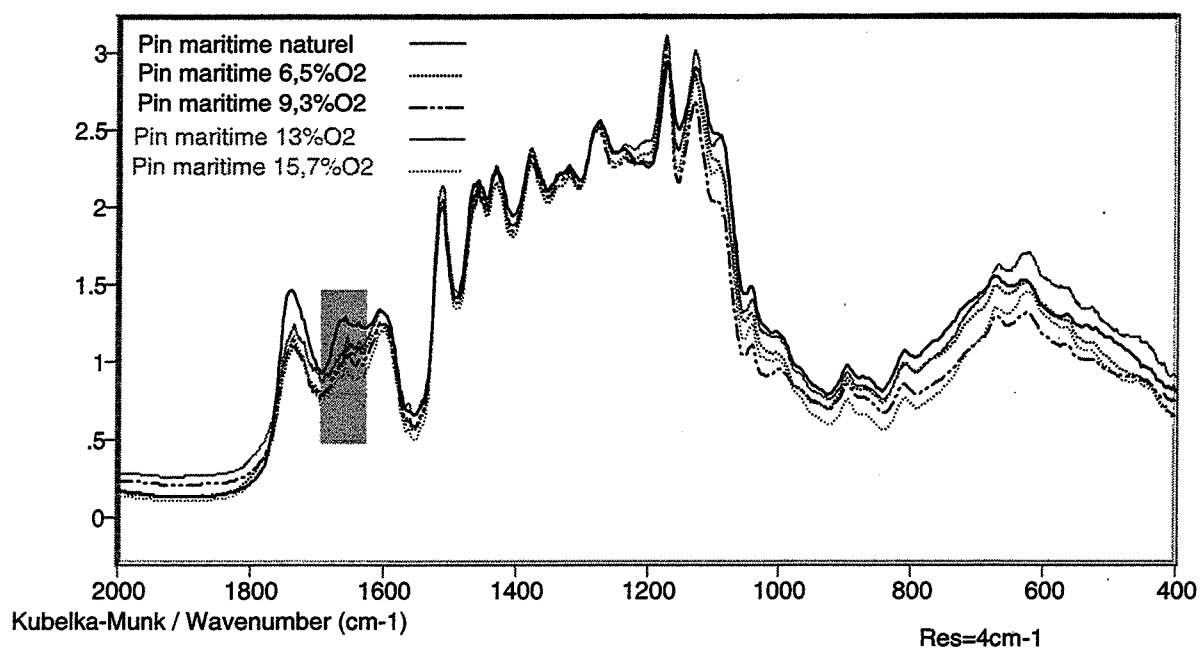


Fig. III-4-7 Spectres obtenus pour divers taux d'oxygène ( $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$ )

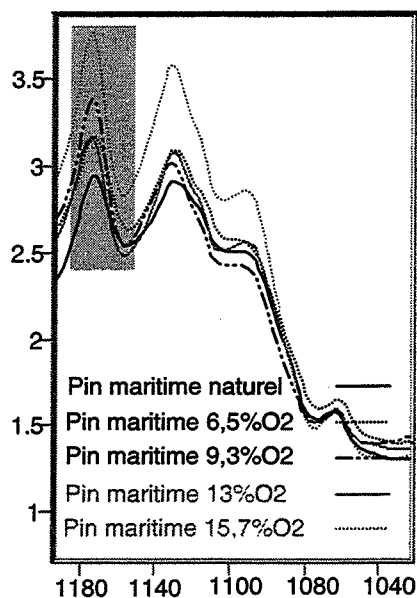


Fig. III-4-8 Spectres obtenus pour divers taux d'oxygène ( $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$ )

La présence d'oxygène accentue l'abaissement de la bande à  $1660\text{cm}^{-1}$ . La disparition de liaisons C=O est plus rapide lorsque la teneur en oxygène augmente. La bande à  $1180\text{cm}^{-1}$  (création de liaisons C-O-C) augmente plus rapidement en présence d'oxygène. Les

destructions de liaisons hydrogène sont plus prononcées lorsque le traitement thermique est effectué sous fort taux d'oxygène.

Oxygène [%]	1600cm <sup>-1</sup> u.a.	1180cm <sup>-1</sup> u.a.
Témoin	1,29	2,94
6,5	1,11	3,17
9,3	1,08	3,40
13,0	1,17	3,18
15,7	0,99	3,79

Tab. III-4-4 Evolution des intensités des pics IR lors de traitements du pin maritime sous divers taux d'oxygène

On peut en conclure que la présence d'oxygène, au cours du traitement, augmente les phénomènes de réticulation des constituants chimiques mais provoque également une importante destruction des liaisons hydrogène. La présence d'un agent oxydant pourrait donc avoir un effet catalytique sur les réactions de réticulation. Cependant, la destruction du réseau de liaisons hydrogène entre les différents composants du bois pourrait être à l'origine des importantes pertes mécaniques constatées lors de réifications sous air.

Une étude sur la dégradation thermique des lignines de bois réifiés a été menée par C. Vallet [VALLET99]. Cette étude démontre que la présence d'oxygène altère peu la structure des lignines à 230°C. Il est donc probable que la présence d'oxygène favorise une dégradation excessive de la fraction polyosidique du bois dès 230°C.

#### 4-2-3 Étude du temps de séjour

Du pin maritime a été réifié sous azote à 240°C pendant 5, 15, 30 et 45 minutes. Les spectres correspondants sont représentés par la figure III-4-9.



Tps de séjour [min]	1730cm <sup>-1</sup> u.a.	1660cm <sup>-1</sup> u.a.
Témoin	1,62	1,40
5	1,41	1,18
15	1,63	1,13
30	1,59	1,18
45	1,99	1,53

Tab. III-4-5 Evolution des intensités des pics IR lors de traitements du pin maritime pour divers temps de séjour

Une augmentation du temps de séjour a un effet similaire à une augmentation de la température de traitement sous azote (les bandes C=O à 1730cm<sup>-1</sup> et à 1660cm<sup>-1</sup> diminuent puis augmentent à nouveau pour des temps de séjour supérieurs à 30 minutes). Ceci peut être corrélé aux enregistrements des températures du bois au cours de ces essais. En effet, la température du bois est différente de celle du four. Au-delà de 240°C, nous observons généralement un dépassement de la température de consigne dû à des réactions exothermiques. Dans le cas de palier de réification prolongé, il n'est pas rare que le bois atteigne des températures de 245 à 248°C, alors que la consigne du four est fixée à 240°C.

On remarque également une diminution de la bande à 980cm<sup>-1</sup> (liaisons C-O-C β(1,4) des polysaccharides du bois). Shimizu et al. [SHIMIZU68] attribuent une diminution de cette bande à une dépolymérisation des chaînes de polysaccharides.

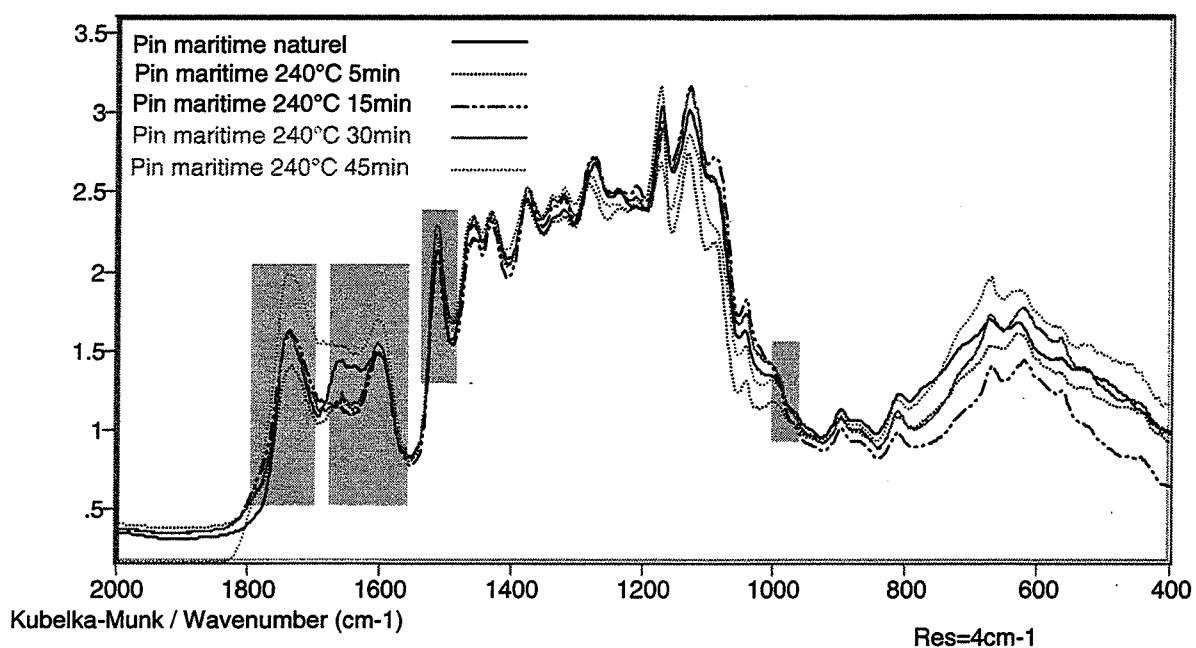


Fig. III-4-9 Pin maritime rétifé à 240°C sous azote pendant divers temps de séjour  
Région 2000cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup>

### 4-3 Étude infrarouge du hêtre

Le hêtre, tout comme le pin maritime, subit des modifications chimiques peu marquées en infrarouge (figures III-4-10 et III-4-11).

Température [°C]	1730cm <sup>-1</sup> u.a.	1660cm <sup>-1</sup> u.a.	1600cm <sup>-1</sup> u.a.	1500cm <sup>-1</sup> u.a.
Témoin	2,56	1,83	2,29	2,60
230	2,37	1,67	2,25	2,49
235	2,33	1,63	2,24	2,52
240	2,14	1,51	2,21	2,64

Tab. III-4-6 Evolution des intensités des pics IR lors de traitements du hêtre sous azote

Nous observons une diminution des liaisons C=O à 1730cm<sup>-1</sup> (départ de groupements acétyles) et à 1660cm<sup>-1</sup> (destruction de fonctions C=O carbonyles) pour des températures inférieures ou égales à 240°C. Le cycle aromatique de la lignine est touché par le traitement

thermique (diminution de la bande à  $1600\text{cm}^{-1}$  et augmentation de celle à  $1500\text{cm}^{-1}$ ). Les liaisons, au niveau des cycles aromatiques de la lignine, ont été modifiées par de possibles réactions de condensation. La diminution de la bande à  $1250\text{cm}^{-1}$  pourrait être due à une destruction des groupes acétyles qui absorbent dans cette région spectrale. L'environnement de la cellulose est modifié (figure III-4-12) et le réseau de liaisons hydrogène est touché (modification de la région  $1090\text{cm}^{-1}$  -  $1010\text{cm}^{-1}$ )

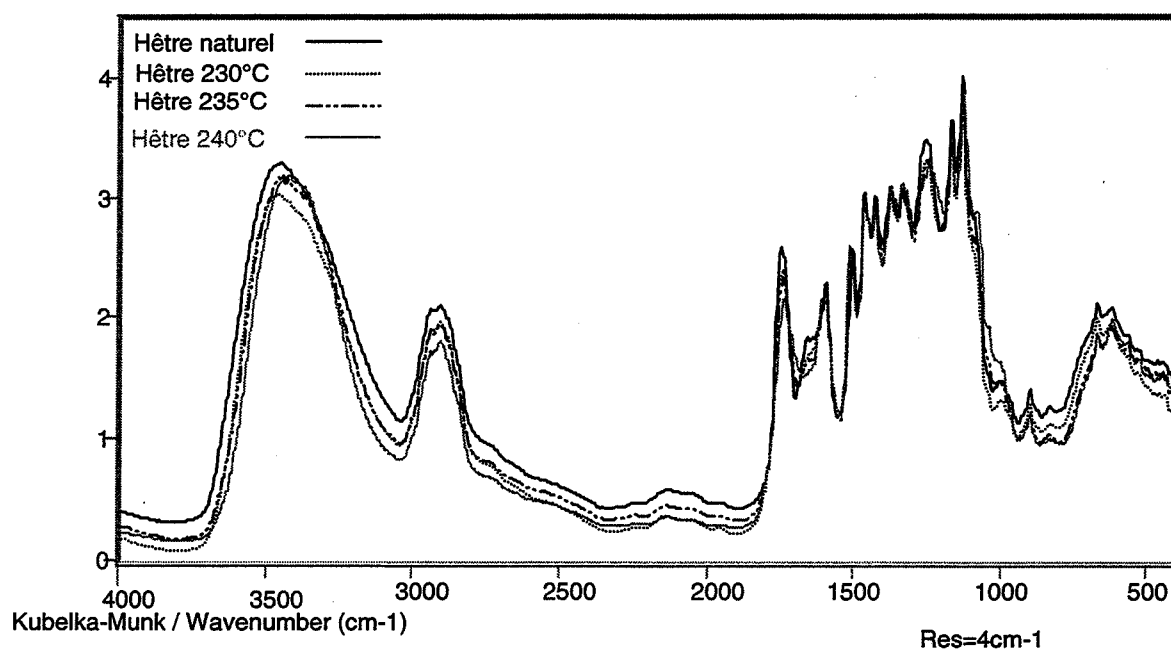


Fig. III-4-10 Spectres infrarouges du hêtre dans la région  $4000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

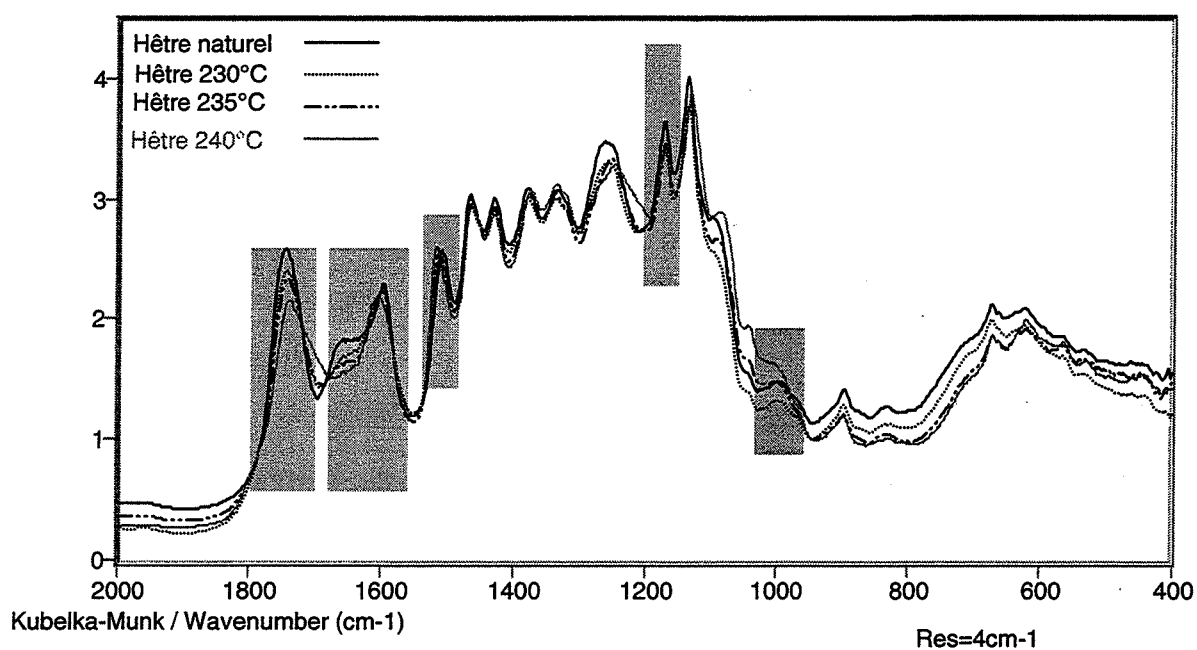


Fig. III-4-11 Spectres infrarouges du hêtre dans la région  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

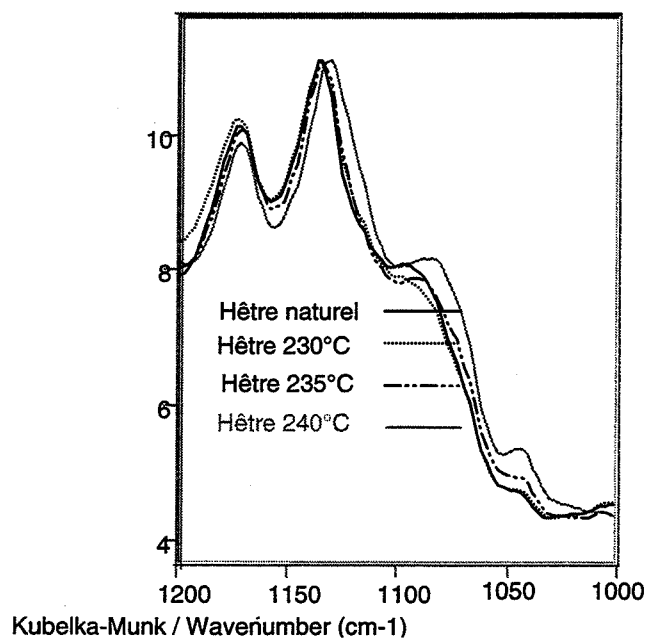


Fig. III-4-12 Spectres infrarouges du hêtre dans la région  $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$

On note un élargissement de la bande  $1180\text{cm}^{-1}$  à  $240^\circ\text{C}$  qui témoigne d'une modification des liaisons -OH de la cellulose et des hémicelluloses. Dans le cas du hêtre, on

observe une légère diminution des liaisons C-O-C (bande à  $1180\text{ cm}^{-1}$ ) et une diminution de la bande à  $980\text{ cm}^{-1}$  (liaisons  $\beta$ -(1,4) entre les unités saccharidiques). La présence de nombreux groupes acétyles au niveau des hémicelluloses des feuillus conduit à la formation d'une quantité importante d'acide acétique très agressif à haute température vis-à-vis de la cellulose. La diminution de la bande à  $1180\text{ cm}^{-1}$  et surtout à  $980\text{ cm}^{-1}$  témoigne d'une dépolymérisation importante de la cellulose du hêtre. Ce phénomène est connu des utilisateurs des techniques STAKE et IOTECH (steam explosion process). Ces techniques consistent à chauffer des particules de bois à la vapeur ( $230^\circ\text{C}$ , 25 atmosphères) puis à opérer une décompression brutale afin de défibrer le matériau. Pour limiter la dépolymérisation de la cellulose par l'acide acétique produit à haute température par les hémicelluloses, on imprègne le bois d'une solution de soude 0,1N avant de le chauffer à  $230^\circ\text{C}$ .

Lors du procédé PLATO, décrit lors de la deuxième partie, une neutralisation des acides carboxyliques émis lors du traitement thermique est mise en œuvre. Le bois est imprégné d'une solution tampon d'acétate de sodium. Cette étape supplémentaire est réalisée afin de limiter les pertes mécaniques du matériau [TJEERDSMA98]. Un tableau comparatif des propriétés macroscopiques permet de déterminer l'efficacité de cette stratégie en ce qui concerne le pin :

	Gonflement Volumique %	Résistance mécanique MPa	Durabilité Perte de masse %
<i>PLATO</i>			
Pin sylvestre naturel	27,9	97	17,7
Pin sylvestre traité	18,1	78	4,9
<b>Efficacité %</b>	<b>35</b>	<b>-20</b>	<b>72</b>
<i>RETIFICATION</i>			
Pin maritime naturel	13,1	88,1	31,6
Pin maritime traité	10,3	75,1	9,1
<b>Efficacité %</b>	<b>26</b>	<b>-15</b>	<b>72</b>

*Durabilité : perte de masse suite à une attaque fongique de 16 semaines*

Tab.III-4-2 Comparatif des procédés PLATO et RETIFICATION

L'efficacité du traitement est similaire dans le cas du pin. Néanmoins, il faut noter que l'essence n'est pas identique dans les deux cas (pin maritime dans le cas de la réification et

pin sylvestre dans le cas du traitement PLATO). L'utilisation d'une solution tampon ne limite pas les pertes mécaniques dans le cas du procédé PLATO. En effet, le matériau massif est difficile à imprégner à cœur. Ce problème est encore plus marqué lors du traitement des feuillus qui sont très difficiles à imprégner.

De plus, la présence d'acide acétique catalyse les réactions de réticulation de la lignine. Le taux de réticulation de la lignine joue un rôle important dans l'augmentation de la résistance aux attaques fongiques, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre.

#### 4-4 Comparaison entre feuillus et résineux

L'étude des spectres infrarouges du pin maritime et du hêtre naturel (figure III-4-13) permet aisément de cerner les différences chimiques entre les feuillus et les résineux. La région  $1800\text{cm}^{-1}$  -  $800\text{cm}^{-1}$  met en évidence de nombreuses différences entre les deux essences étudiées. Le hêtre possède plus d'hémicelluloses ( $1730\text{cm}^{-1}$ ) que le pin maritime, ce qui est en accord avec la composition chimique de ces deux types de bois. Le nombre de groupes carbonyles conjugués au cycle benzénique de la lignine est pratiquement identique pour les deux essences ( $1660\text{cm}^{-1}$ ). Le hêtre présente une bande à  $1600\text{cm}^{-1}$  (vibration aromatique) plus importante que le pin maritime alors que la bande à  $1505\text{cm}^{-1}$  est identique pour les deux essences.

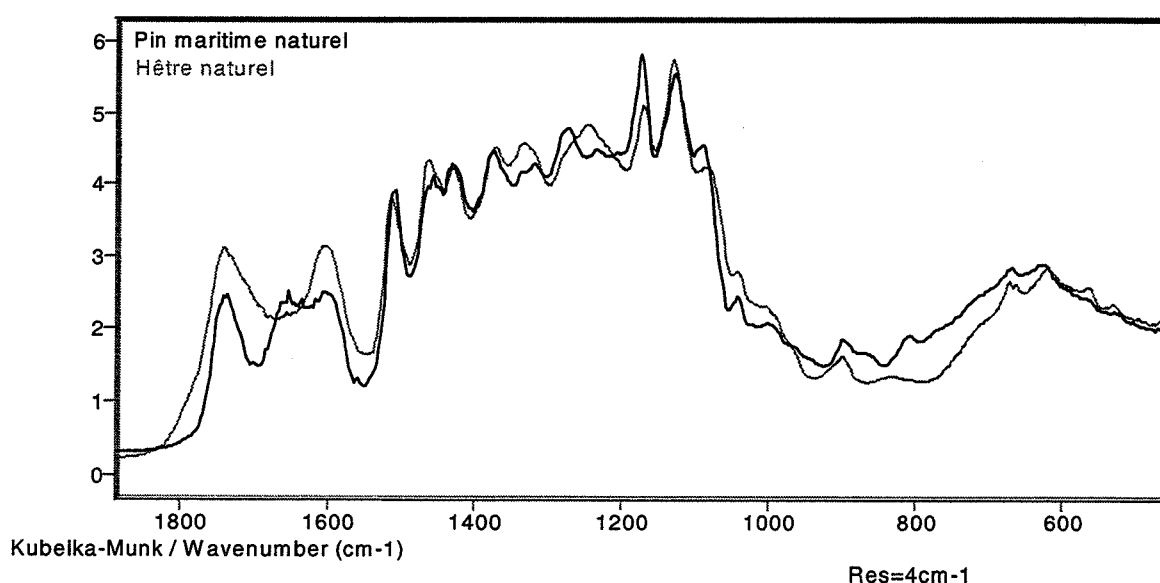


Fig. III-4-13 Spectres infrarouges du pin maritime et du hêtre non traités

La région spectrale  $1460\text{cm}^{-1}$  -  $1325\text{cm}^{-1}$  ne présente pas de différences significatives entre les deux espèces de bois (vibration des  $\text{CH}_2$  des hémicelluloses et de la cellulose) à l'exception du pic à  $1325\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  de la cellulose) qui est plus intense pour le hêtre. La région spectrale  $1275\text{cm}^{-1}$  -  $1230\text{cm}^{-1}$  (vibration des unités gäiacyles et syringyles de la lignine) mérite d'être étudiée plus en détail. Le pin maritime présente deux pics distincts et l'on observe que le pourcentage d'unités gäiacyles est bien plus important que le pourcentage d'unités syringyles, ce qui est en accord avec la composition chimique de la lignine des résineux. Le hêtre, quant à lui, ne présente qu'un pic large à  $1250\text{cm}^{-1}$ . Les lignines de feuillus sont constituées d'un mélange d'unités gäiacyles et syringyles. On assiste à une superposition des deux bandes attendues. Une déconvolution de ce pic pourrait conduire à l'apparition de deux bandes de même intensité.

La vibration à  $1160\text{cm}^{-1}$  (liaisons C-O-C de la cellulose et des hémicelluloses) est plus intense dans le spectre du pin maritime. La bande correspondant aux liaisons -OH de la cellulose et des hémicelluloses ( $1110\text{cm}^{-1}$ ) est identique pour les deux essences. Le hêtre présente un léger pic à  $830\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations du cycle aromatique tetrasubstitué de la lignine des bois durs alors que le pin maritime présente deux pics à  $870\text{cm}^{-1}$  et  $810\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations du cycle aromatique trisubstitué de la lignine des bois tendres.

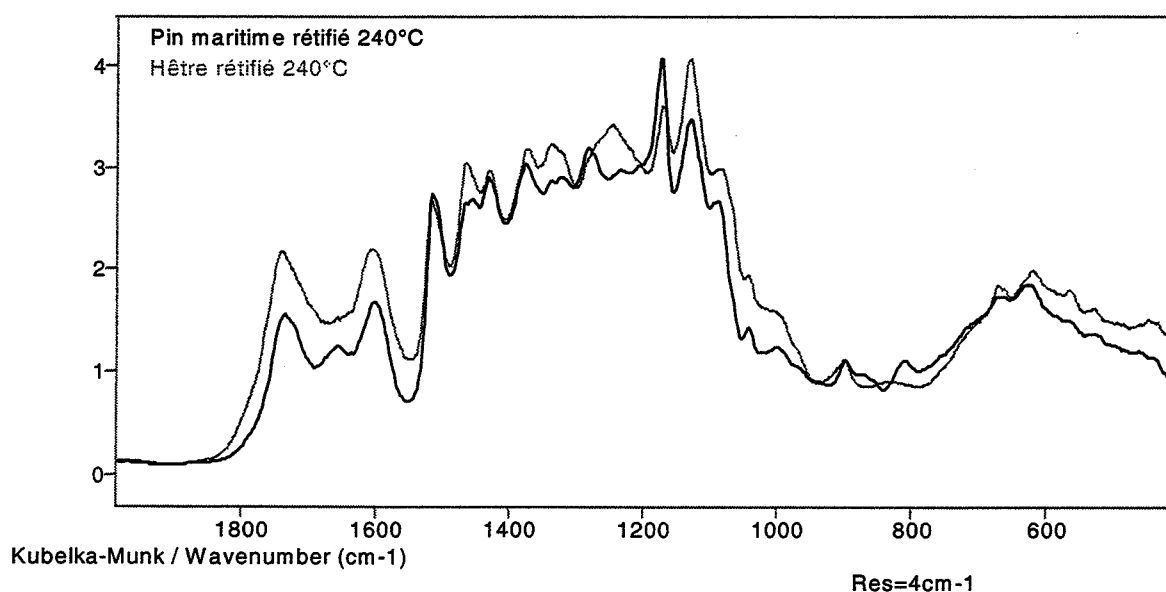


Fig. III-4-14 Spectres infrarouges du pin maritime et du hêtre traités

L'étude du pin maritime et du hêtre rétifés (figure III-4-14) montre que toutes les remarques faites précédemment restent vraies. On note toutefois une diminution de la bande à  $1110\text{cm}^{-1}$  pour le pin maritime qui témoigne d'une destruction des sites hydroxyles plus importante. Même rétifées, ces deux essences ont une composition chimique proche de celle du bois dont elles sont respectivement issues.

#### **4-5 Conclusion**

L'étude des fonctions chimiques par spectrométrie infrarouge nous a permis de mieux comprendre les modifications induites par le traitement thermique sur le bois rétifé. La température de traitement apparaît comme le paramètre prépondérant lors du procédé de rétification du bois. Nous avons mis en évidence une diminution des fonctions C=O pour des températures de traitement inférieures à  $240^{\circ}\text{C}$ , puis nous assistons à une inversion de cette tendance (augmentation des liaisons C=O) lors de traitements thermiques plus sévères ( $250^{\circ}\text{C}$  et au-delà).

Les lignines sont affectées par le traitement thermique. Les substituants du cycle aromatique de la lignine ont été modifiés par de probables réactions de condensation. L'apparition de nouvelles liaisons C-O-C pourrait être due à des réactions de réticulation (associées à l'ouverture de liaisons C=O).

La présence d'une atmosphère oxydante (oxygène) catalyse les réactions de réticulation, mais provoque également une altération profonde des liaisons hydrogène au sein du matériau. D'un point de vue macroscopique, la présence d'oxygène entraîne un endommagement mécanique important du matériau.



## **5 Résistance à la biodégradation. Rôle des composés extractibles volatils.**

### **5-1 Introduction**

Un point majeur du traitement de réтификаction est une augmentation spectaculaire de la résistance aux attaques fongiques. Cependant, les causes de cette résistance sont méconnues.

Quatre hypothèses permettent de rendre compte de cette résistance [WEILAND99] :

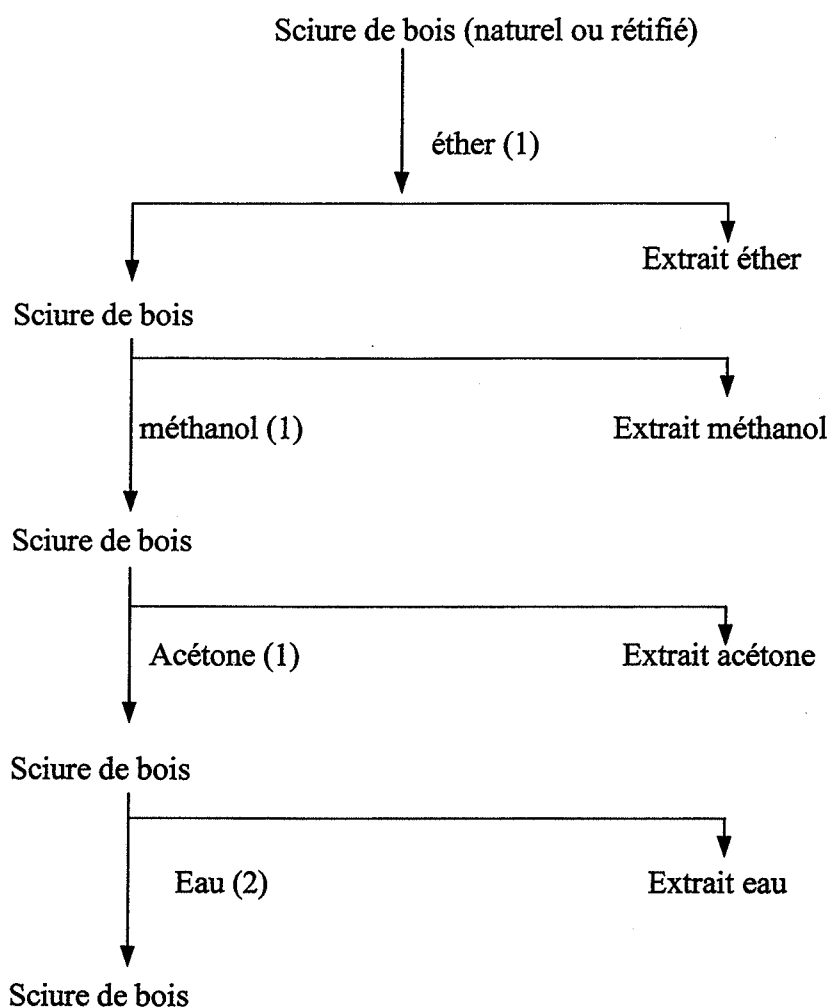
1. la faible reprise d'humidité du bois rétifé (6 à 7 %) est très défavorable à la croissance des champignons
2. le traitement thermique provoque l'apparition de nouvelles molécules libres (ou extractibles) au sein du bois rétifé. Ces composés, toxiques pour les champignons, jouent le rôle d'agents de préservation du bois
3. la structure chimique des lignines est profondément altérée par le traitement thermique. Des réactions de condensation ont lieu au sein du polymère. De nouvelles liaisons entre la lignine et les polysaccharides peuvent également être envisagées. Les ligninases (enzymes utilisées par les champignons dans le but de dégrader la lignine) ne reconnaissent plus leur substrat (la lignine) et sont donc incapables de la dégrader
4. le traitement thermique provoque la disparition de sucres facilement accessibles (pentosanes) qui composent les éléments nutritifs élémentaires indispensables à la colonisation initiale du bois par les champignons.

La première hypothèse est la plus discutable puisque des échantillons de bois conditionnés sous une très forte humidité ne sont pas attaqués par les champignons. Nous allons tenter d'apporter de nouveaux éléments de réponse à la deuxième théorie évoquée ci-dessus.

On sait que les extractibles du bois naturel ont un rôle fondamental dans la lutte contre les champignons (cf. chapitre 1). En comparant la composition chimique d'extraits de bois naturel et de bois rétifé, nous allons suivre l'évolution des composés extractibles du bois.

### 5-2 Préparation des extraits

Nos échantillons (6 grammes de sciure broyée avec une grille de 0,5 mm de diamètre) sont soumis à 4 extractions successives selon le schéma suivant proposé par Da Costa et Rudman [Da Costa et al. 57] :



(1) Extracteur de Soxhlet puis concentration afin d'obtenir 10g d'extrait

(2) Extracteur de Soxhlet sans concentration

Une extraction à la soude 0,01N est effectuée au bain-marie sur de la sciure de bois non extraite. L'extrait recueilli n'est pas concentré. Tous les extraits obtenus sont ensuite analysés par CPG/SM. Une extraction des cartouches vides est effectuée ainsi qu'une analyse des solvants purs afin de déterminer la nature des impuretés dues au mode d'extraction et aux solvants utilisés. Les aires des pics correspondant aux impuretés permettent d'estimer le degré

de concentration des solutions obtenues (puisque les impuretés des solvants sont bien souvent concentrées de la même façon que la solution). On compare ensuite les aires des pics obtenus à concentration égale (en se basant sur des rapports d'aires par rapport aux impuretés détectées).

### 5-3 Résultats

#### 5-3-1 Extraits obtenus avec le pin maritime

Le tableau ci-dessous résume les observations faites :

Produit	Pin maritime naturel	Pin maritime rétifé	Tendance lors du traitement
$\alpha$ -Pinène	++	-	Disparition
$\beta$ -Pinène	+	-	Disparition
Sabinène	+	-	Disparition
Limonène	+	-	Disparition
$\beta$ -Caryophyllène	+	-	Disparition
$\alpha$ -Terpinéol	+	-	Disparition
Acide acétique	-	+	Apparition
Furfural	-	++	Apparition
5 hydroxy methyl furfural	-	+	Apparition
Maltol	-	+	Apparition
Mequimol	-	+	Apparition
Isocugenol	-	+	Apparition
Guaiatyl acétone	+	++	Apparition
Acetoguacone	-	+	Apparition
Coniféraldéhyde	+	+++	Apparition
Eugénol	-	+++	Apparition
Acide vanillique	++	+	Apparition
Alcool dihydroconiférylique	-	+	Apparition
Vanilline	+	+++	Apparition

Tabl. III-5-1 Extractibles détectés dans le cas du pin maritime

On détecte principalement 3 familles de molécules : les terpènes ( ), les phénols ( ) et les dérivés furaniques ( ). L'extraction à l'éther permet d'isoler la quasi-totalité des terpènes. Le méthanol permet d'extraire les dernières traces de terpènes, les composés furaniques et les

phénols. Les extraits obtenus par la suite (acétone et eau) ne contiennent pas de composés détectables en CPG/SM.

### 5-3-2 Extraits obtenus avec le hêtre

Produit	Hêtre naturel	Hêtre rétifé	Tendance lors du traitement
Acide acétique	-	+	Apparition
Furfural	-	++	Apparition
5 hydroxyméthyle furfural	+	++	Apparition
Acide 2 furancarboxylique	-	+	Apparition
Alcool coniférylique	+	+	-
Guaiacyle acétone	-	++	Apparition
Vanilline	+	+++	Apparition
Coniféraldéhyde	-	+	Apparition
Acétosyringone	-	++	Apparition
Syringyle acétone	-	++	Apparition
Acide syringique	-	+	Apparition
4 vinyle syngol	-	++	Apparition
Méthoxyeugenol	-	+	Apparition
Sinapaldéhyde	+	++++	Apparition
Syringol	-	+	Apparition
Syringaldéhyde	+	++++	Apparition

Tab. III-5-2 Extractibles détectés dans le cas du hêtre

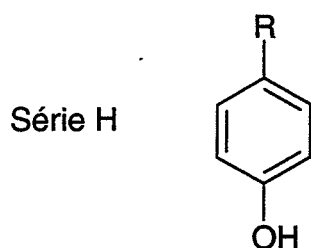
L'extraction à l'éther permet d'isoler des traces de furfural, de syringaldéhyde et de sinapaldéhyde. Les autres molécules libres détectées ont été extraites au méthanol. Comme dans le cas du pin maritime, les extraits à l'acétone, à l'eau et à la soude n'ont permis d'identifier aucun composé par CPG/SM. Il apparaît donc que le hêtre rétifé contient bien plus de molécules libres que le hêtre naturel et que ces molécules peuvent être extraites à l'aide du méthanol.

### 5-4 Discussion

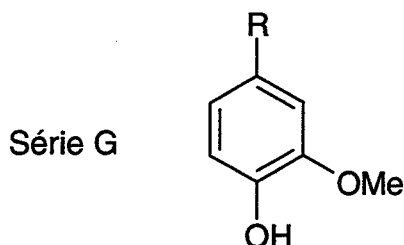
Comme nous l'avons souligné, le but des extractions de bois rétifé est de mettre en évidence la formation de composés toxiques vis-à-vis des agents de dégradation du bois. Mais

les résultats obtenus nous renseignent également sur les modifications chimiques que subit le matériau. En effet, on peut remarquer la disparition de composés terpéniques (résines) chez le pin maritime et l'apparition de phénols en grande quantité suite au traitement thermique.

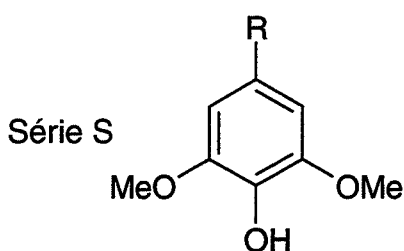
La plupart des composés qui apparaissent au sein du bois rétifé ont une structure proche de celle de la lignine:



R= OCH<sub>3</sub> : Méquinol



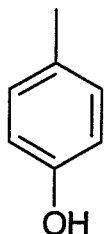
R= CH=CH-CH<sub>3</sub> : Isoeugénol  
 R= CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> : Eugénol  
 R= CH=CH-CHO : Coniféraldéhyde  
 R= CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH : Alcool dihydroconiférylique  
 R= CH=CH-CH<sub>2</sub>OH : Alcool coniférylique  
 R= CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub> : Guaiacyle acétone  
 R= CO-CH<sub>3</sub> : Acétoguaiacone  
 R= COOH : Acide vanillique  
 R= COH : Vanilline



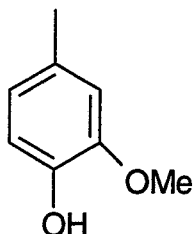
R= CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub> : Méthoxyeugénol  
 R= CH=CH-CHO : Sinapaldéhyde  
 R= CH<sub>2</sub>-CO-CH<sub>3</sub> : Syringyle acétone  
 R= CH=CH<sub>2</sub> : 4-vinyl syringol  
 R= CO-CH<sub>3</sub> : Acétosyringone

On assiste à une importante modification chimique de la lignine qui subit des phénomènes de dépolymérisation provoquant l'apparition de nombreuses molécules libres (fragments de lignine) possédant un noyau aromatique. La lignine est bien souvent considérée comme résistante vis à vis du traitement thermique. Pourtant, elle est modifiée dès 240°C puisqu'elle subit d'importantes scissions de chaînes. Ces scissions ne s'accompagnent vraisemblablement pas de pertes de masse puisque les jus de pyrolyse contiennent très peu de fragments de lignine (phénols).

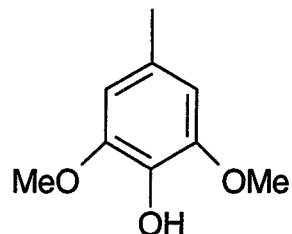
Les fragments de lignine peuvent être classés en trois familles selon qu'ils présentent aucun, un ou deux groupements méthoxyles :



Unité hydroxybenzoyle



Unité Guaiacyle



Unité Syringyle

Un résineux, tel que le pin maritime, possède une lignine qui est composée à 90% d'unités G (gaïacyles) alors que les feuillus comme le hêtre ont une lignine composée à 50% d'unités G et à 50% d'unités S (syringyles). Il est donc logique de ne retrouver que des phénols du type G dans les extraits de pin maritime rétifé alors que le hêtre rétifé contient des phénols de type G et S.

Les extractibles générés par le traitement thermique sont principalement des phénols, bien que l'on assiste également à l'apparition de composés furaniques. Ces derniers témoignent de la dégradation des hémicelluloses du bois. La majorité des furannes formés ne sont pas piégés dans le matériau et on les retrouve dans les jus de pyrolyse. La présence de molécules provenant de la dégradation des hémicelluloses sous une forme 'fixée au réseau', au sein du bois rétifé, n'est pas à exclure.

Le hêtre rétifé contient des molécules libres plus nombreuses et plus variées que le pin maritime rétifé. Le hêtre rétifé contient un grand nombre de phénols du type S. Ceci peut être expliqué par une fragilité thermique plus importante des unités syringyles par rapport aux unités gaïacyles. Les lignines des feuillus apparaissent plus fragiles que celles des résineux et sont plus fortement altérées au cours du traitement thermique.

Une étude récente menée par C. Vallet [VALLET99] sur l'impact du procédé de réтификаtion sur la structure chimique de la lignine a été réalisée. La technique analytique mise en œuvre est la thioacidolyse. Cette technique permet d'obtenir une empreinte structurale détaillée des lignines du bois et conduit aux conclusions suivantes :

- une diminution des liaisons  $\beta$ -O-4 de la lignine est observée. Ces liaisons sont affectées dans des proportions liées à la sévérité du traitement
- une augmentation de la fréquence des liaisons carbone-carbone inter-unités résistantes a pu être mise en évidence. Ce phénomène s'accroît très nettement à partir de 240°C.
- les lignines du hêtre sont plus fragiles que celles du pin maritime. Les unités syringyles sont plus fragiles que les unités gâïacyles. Les altérations des lignines du hêtre surviennent à des températures plus basses que celles du pin.

Les propriétés macroscopiques, décrites plus loin au chapitre IV, correspondant aux échantillons analysés par thioacidolyse ont également été déterminées. D'après les résultats de l'étude, les conditions optimales du traitement (amélioration substantielle de la biorésistance et de la stabilisation dimensionnelle sans pertes mécaniques lourdes) correspondent aux conditions minimales assurant une altération marquée de la structure des lignines et une perte en hémicelluloses.

### **5-5 Conclusion**

Cette étude montre que le traitement génère de nouveaux composés libre au sein du matériau. Néanmoins, nous n'avons pu mettre en évidence la présence de nouvelles molécules toxiques suite au traitement thermique. D'un point de vue toxicologique, une synergie des produits générés par le traitement thermique n'est pas à exclure. L'étude de la croissance de champignons sur un milieu contaminé par des extraits de bois naturel et rétifé devrait permettre de répondre à cette question. La dégradation fongique d'échantillons de bois naturels et rétifés extraits pourrait permettre de déterminer le rôle exact des extractibles en ce qui concerne l'inhibition de croissance du champignon.

La nature chimique et l'augmentation du taux d'extractibles suite au traitement thermique ont confirmé une profonde modification de la lignine dans le matériau rétifé. L'hypothèse d'une non-reconnaissance du système enzymatique des champignons contre cette 'lignine modifiée' paraît de plus en plus probable.

## 6 Étude des mécanismes de biodégradation du bois par spectrométrie infrarouge

### 6-1 Introduction

Le traitement de réтификаction confère au bois une durabilité remarquable dont l'origine, comme nous l'avons vu lors de la section précédente, ne semble pas être due à la formation *in situ* de molécules de préservation. Une étude des mécanismes de dégradation fongique, par une analyse en spectrométrie infrarouge d'échantillons de bois non traités et rétifés sains ainsi que leurs homologues attaqués par des pourritures brunes et blanches, a été réalisée. Les mécanismes de dégradation ont été largement étudiés par spectrométrie infrarouge ([GILARDI 95], [KUO 88]) et par résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  ([MARTINEZ 91], [KIM 95], [TSUJIYAMA 93]) lors d'attaques fongiques de bois non traités. Le traitement thermique conduit à des degrés de préservation plus ou moins marqués selon les paramètres de traitement. Nous avons sélectionné les échantillons de bois rétifé présentant des aptitudes à l'attaque fongique afin de déterminer si les mécanismes de dégradation sont similaires à ceux observés pour le bois naturel.

### 6-2 Matériel et méthode

Des échantillons d'aubier de pin maritime issus des diverses campagnes décrites lors du quatrième chapitre de ce mémoire ont été soumis à une attaque de pourriture brune (*Poria placenta*) durant 16 semaines selon la méthode décrite par la norme NF EN 113 (annexe 6). La pourriture brune *Poria Placenta* est une pourriture très agressive qui attaque rapidement les résineux. Nous avons donc décidé d'étudier les mécanismes de dégradation du champignon le plus agressif présent dans nos laboratoires. Pour chaque traitement, nous avons sélectionné l'échantillon le moins résistant à l'attaque fongique et nous l'avons soumis à une analyse par spectrométrie infrarouge (méthode et appareillage identiques à ceux décrits dans ce même chapitre au paragraphe 4). Ainsi, nous disposons de divers matériaux : des échantillons de pin maritime naturel sains et attaqués par *Poria placenta*, des échantillons de



pin maritime rétifé sous divers taux d'oxygène et à diverses températures, sains et attaqués par *Poria placenta*.

Une étude similaire a été menée sur un feuillu : le hêtre. Nous avons soumis des échantillons de hêtre naturels et traités à diverses températures sous azote à l'attaque de deux pourritures brunes (*Coniophora puteana* et *Gloeophyllum trabeum*) ainsi qu'à l'attaque d'une pourriture blanche (*Trametes versicolor*) afin de déterminer l'efficacité du traitement vis-à-vis des divers types de pourritures.

### **6-3 Mécanismes de dégradation du pin maritime**

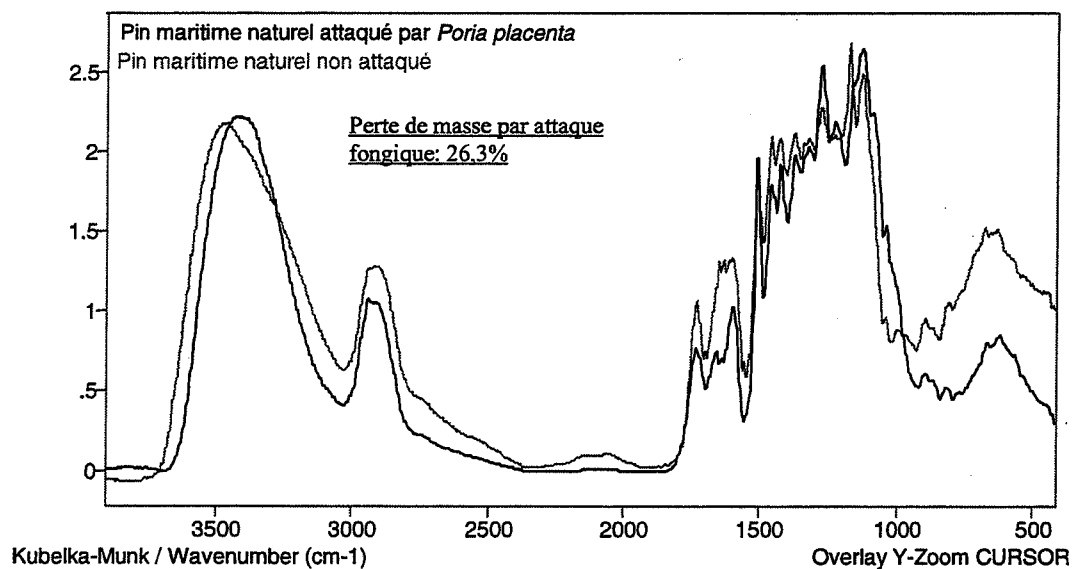
#### **6-3-1 Mécanismes de dégradation du bois naturel**

Le pin maritime est modérément attaqué par *Poria placenta*, comme en témoignent les pertes de masse maximales inférieures à 30% observées suite à une exposition de 16 semaines du bois au champignon. Les figures III-6-1 et III-6-2 présentent les spectres infrarouges obtenus pour deux séries de dégradation du pin maritime non traité.

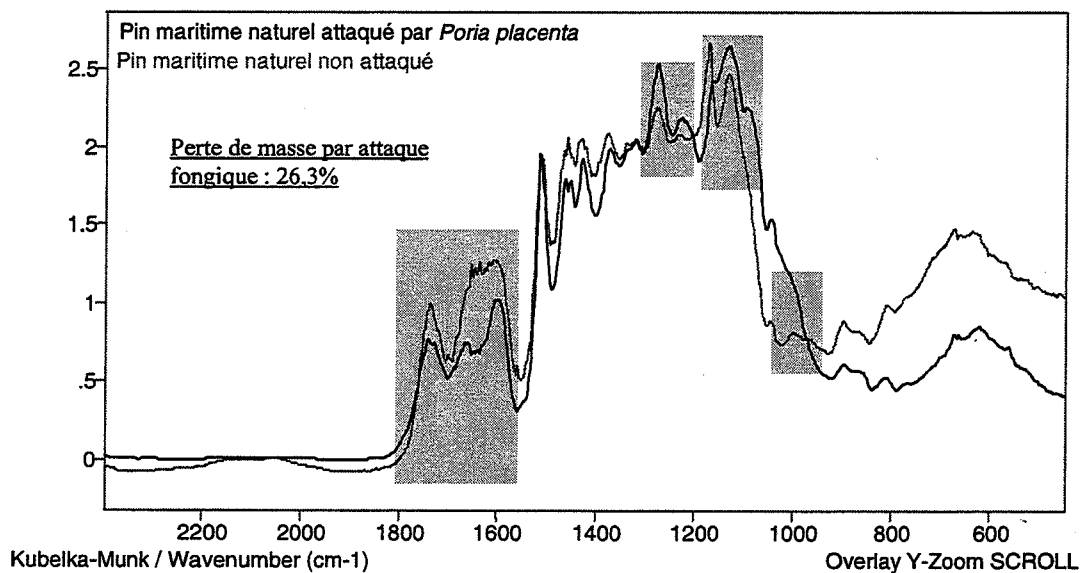
La région  $1800\text{cm}^{-1}$  -  $1500\text{cm}^{-1}$  est affectée par l'attaque fongique. On y retrouve des pics typiques des hémicelluloses (groupes acétyles des xylanes) qui diminuent après l'attaque du champignon. Les pics à  $1275\text{cm}^{-1}$  (unités galactyles) et à  $1230\text{cm}^{-1}$  (unités syringyles) augmentent sensiblement. Ces deux pics sont représentatifs du taux de lignine et se situent également dans la région spectrale caractéristique des liaisons O-H phénoliques. Nous observons une augmentation du pourcentage de lignine pour les bois dégradés par *Poria placenta*. Ces observations sont en accord avec les mesures de Kuo et al. [KUO 88] lors d'une attaque de bois de cotonnier par *Gloeophyllum trabeum* (pourriture brune).

D'après Gilardi [GILARDI 95], l'augmentation des pics à  $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1300\text{cm}^{-1}$  s'explique également par une augmentation de groupements O-H phénoliques des lignines, en accord avec les mécanismes connus de dégradation des champignons du bois. En effet, l'oxydation de la structure aromatique de la lignine conduit à un accroissement des liaisons O-H phénoliques. Contrairement à Gilardi, nous n'observons pas d'augmentation de liaisons

C=O et C=C. Néanmoins, cette augmentation (liaisons C=O et C=C) pourrait être masquée par la disparition des hémicelluloses.



A

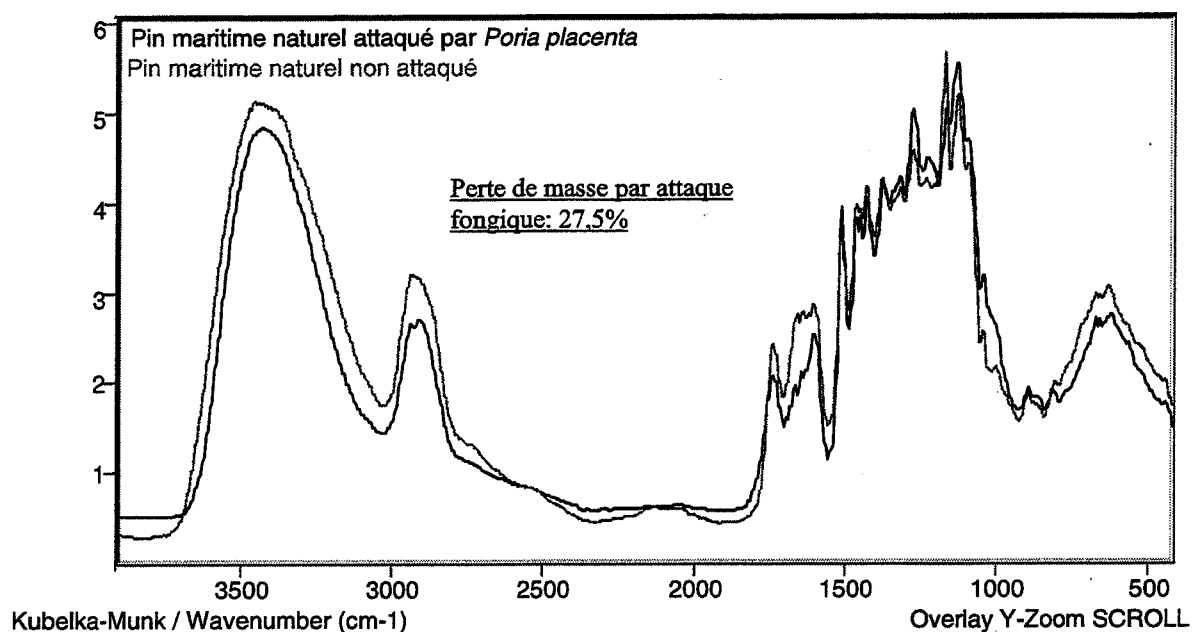


B

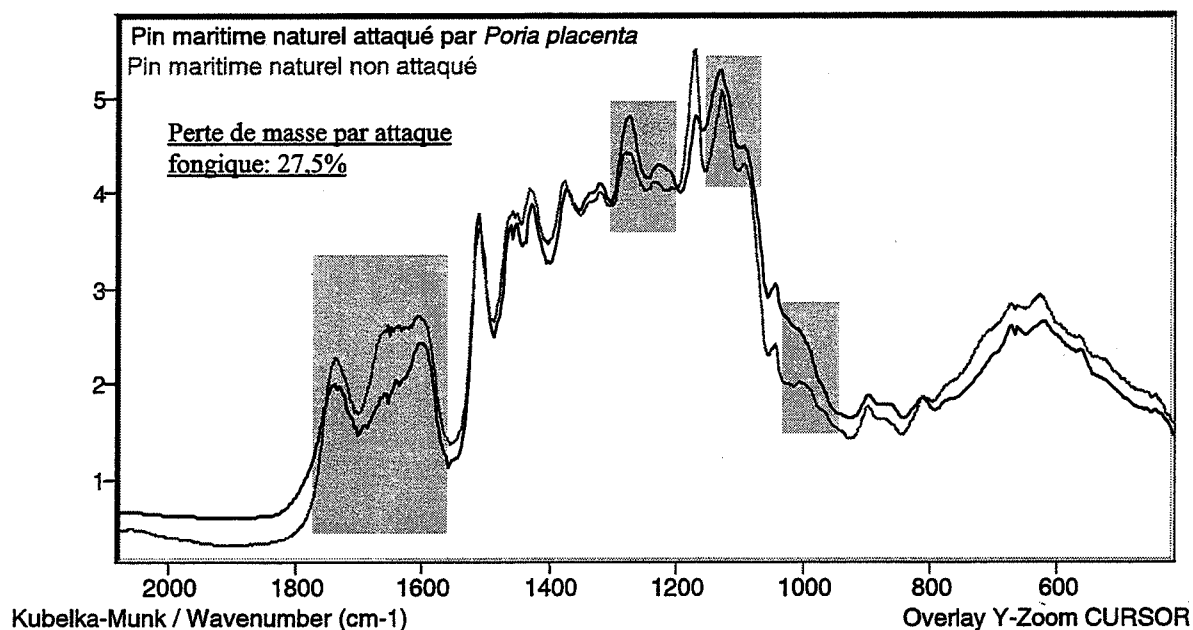
Fig. III-6-1 Spectres IR du pin maritime naturel

A : région spectrale  $4000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

B : région spectrale  $2400\text{cm}^{-1}$  -  $500\text{cm}^{-1}$



A



B

Fig. III-6-2 Spectres IR du pin maritime naturel (2<sup>ème</sup> série)

A : région spectrale 4000cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup>

B : région spectrale 2000cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup>

Les pics à 1160cm<sup>-1</sup> (liaisons C-O-C des hémicelluloses et de la cellulose) et à 895cm<sup>-1</sup> (C1 de la cellulose et des hémicelluloses) diminuent fortement alors que le pic à

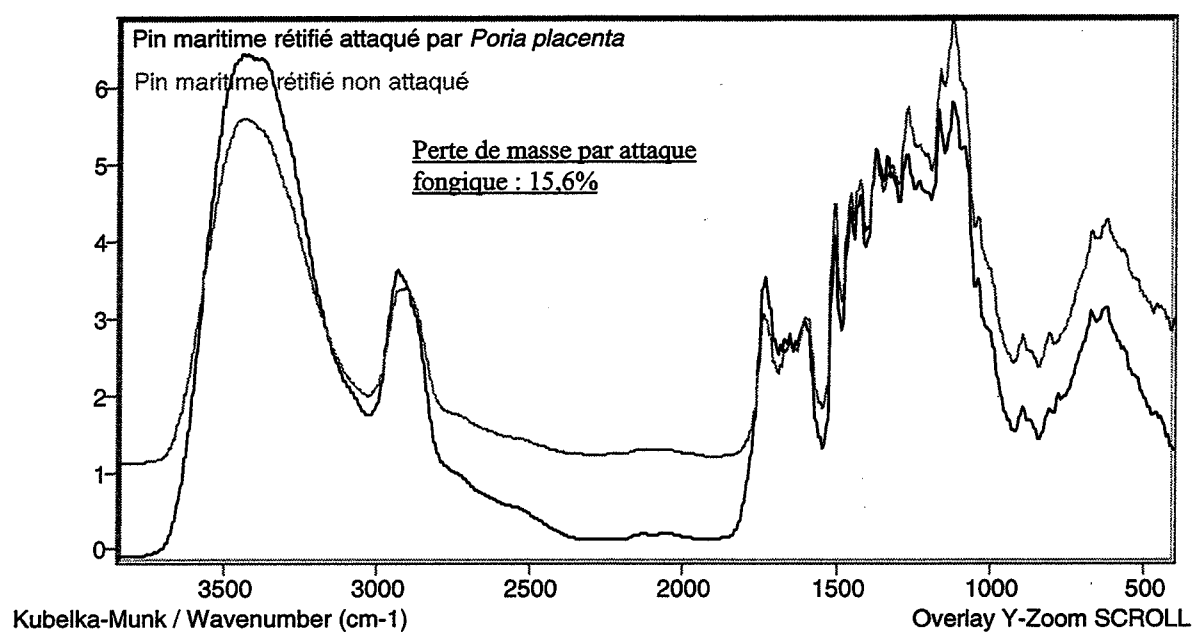
1110cm<sup>-1</sup> (liaisons OH de la cellulose et des hémicelluloses) présente un élargissement de bande important après l'attaque du champignon. La disparition de l'épaule à 1000cm<sup>-1</sup> attribué aux liaisons glycosidique C-O-C entre les saccharides dans les chaînes d'hydrates de carbone (ainsi que la baisse de la bande à 895cm<sup>-1</sup>) témoigne d'une dépolymérisation de la cellulose et des hémicelluloses.

Ces observations coïncident avec le mode d'attaque d'une pourriture brune sur le bois présenté par plusieurs auteurs. On observe une diminution des hémicelluloses, une forte augmentation du pourcentage de lignine qui seraient dues à la dégradation préférentielle des polysaccharides par une pourriture brune comme en témoigne la très forte altération de la cellulose.

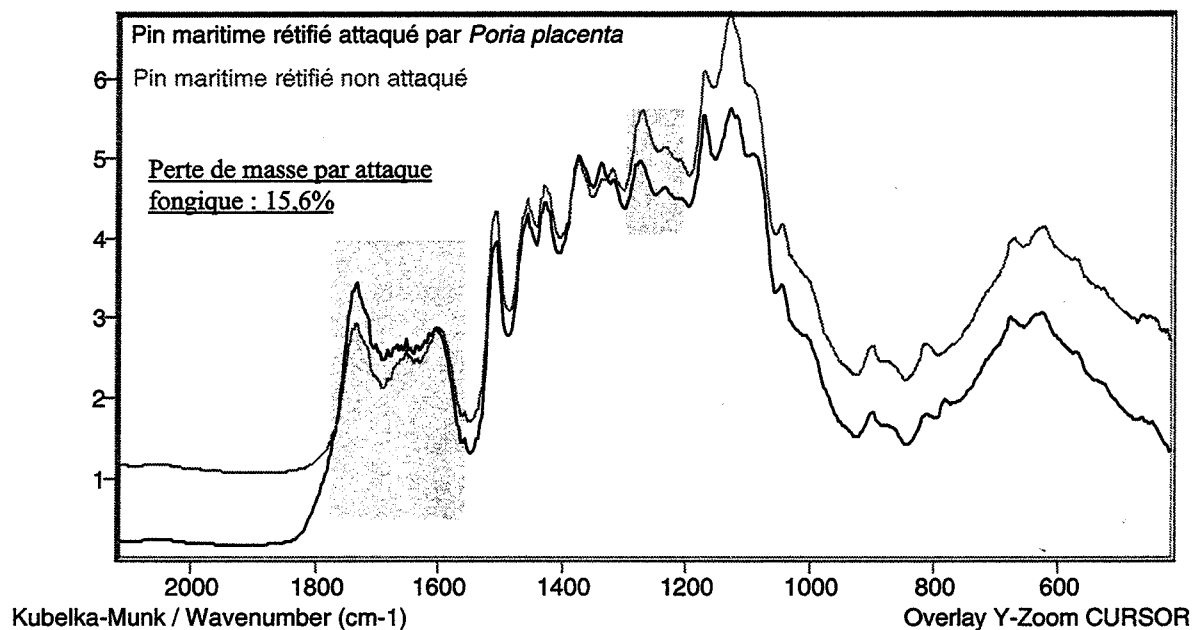
### 6-3-2 Mécanismes de dégradation du bois rétifé

Les figures III-6-3 à III-6-7 correspondent à du pin maritime rétifé à 230°C sous divers taux d'oxygène.

On ne note pratiquement pas de modification dans la région spectrale 1800cm<sup>-1</sup> - 1600cm<sup>-1</sup>, les hémicelluloses résiduelles du bois rétifé ne sont vraisemblablement plus dégradées par le champignon. Contrairement au bois naturel, on observe ici une augmentation de la bande à 1730cm<sup>-1</sup> (liaisons C=O) qui est dû à des phénomènes d'oxydation du matériau (attaque fongique par voie oxydative) qui est, par ailleurs, certainement masquée par la dégradation des xylanes pour le bois naturel. Le taux de lignine augmente (région 1230cm<sup>-1</sup> - 1280cm<sup>-1</sup>) d'autant plus que l'attaque est sévère (perte de masse par attaque fongique élevée). La cellulose est touchée, comme en témoignent les modifications spectrales dans la région 1100cm<sup>-1</sup> - 1200cm<sup>-1</sup>. La dégradation de la cellulose s'accompagne également d'une diminution des pics à 1050cm<sup>-1</sup> et 895cm<sup>-1</sup>. Comme pour le bois naturel, une dépolymérisation de la cellulose et des hémicelluloses est observée.



A



B

Fig. III-6-3 Spectres IR du pin maritime rétifé (0% d'oxygène)

A : région spectrale  $4000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$ B : région spectrale  $2000\text{cm}^{-1}$  -  $400\text{cm}^{-1}$

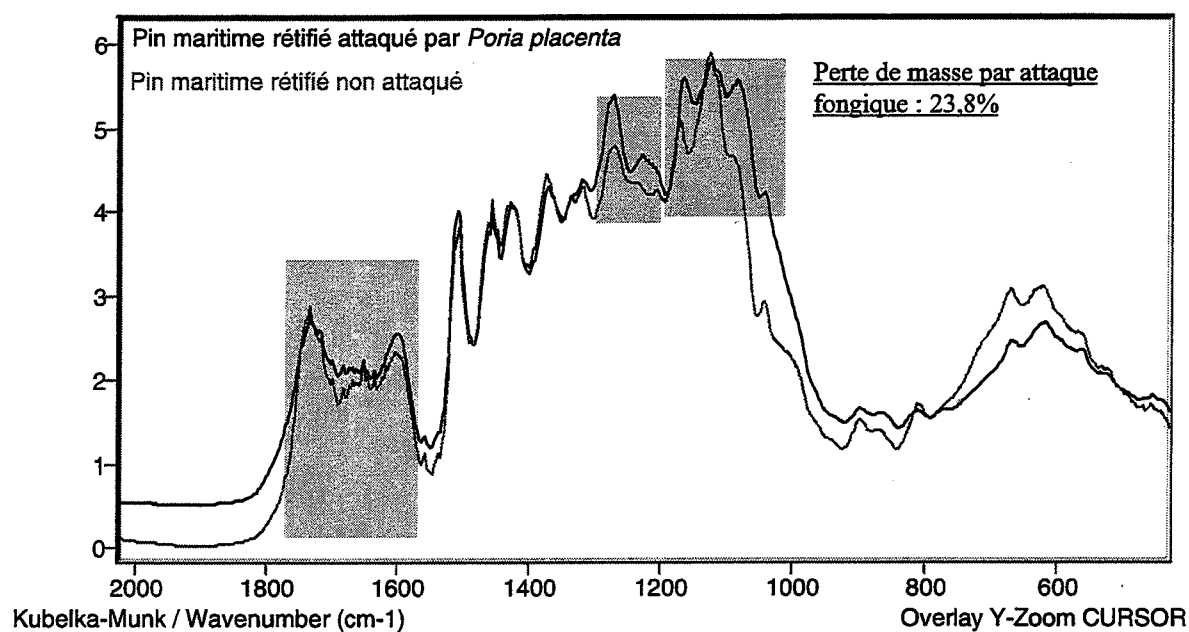


Fig. III-6-4 Spectres IR du pin maritime rétifé 2000cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup> (6,5% d'oxygène)

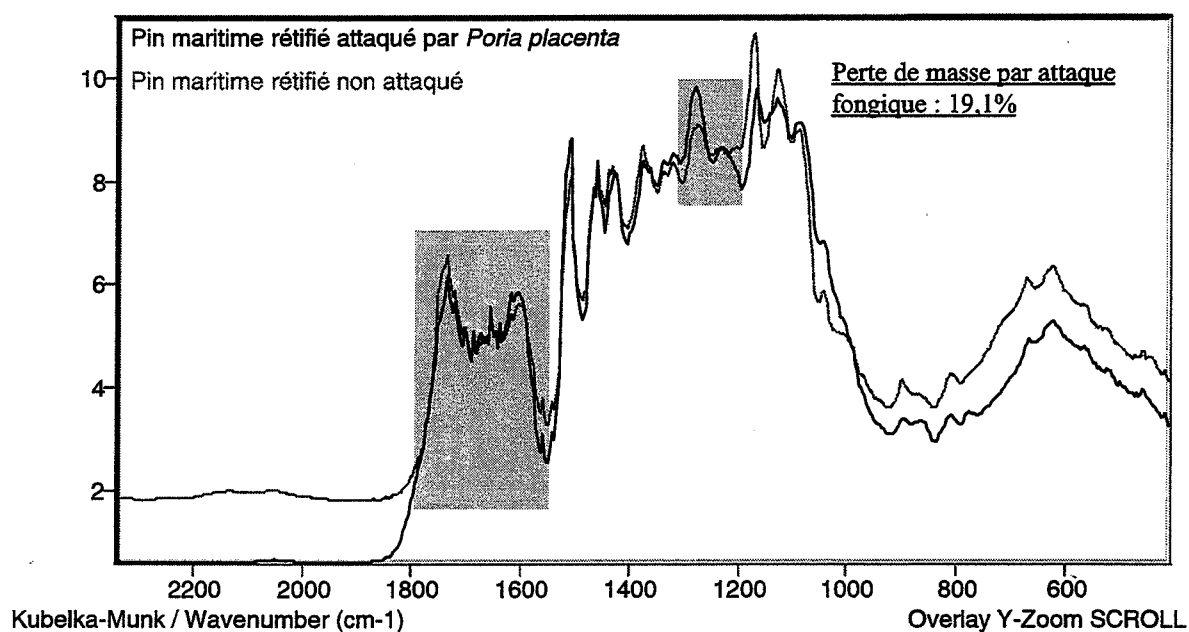


Fig. III-6-5 Spectres IR du pin maritime rétifé 2200cm<sup>-1</sup> - 500cm<sup>-1</sup> (9,3% d'oxygène)

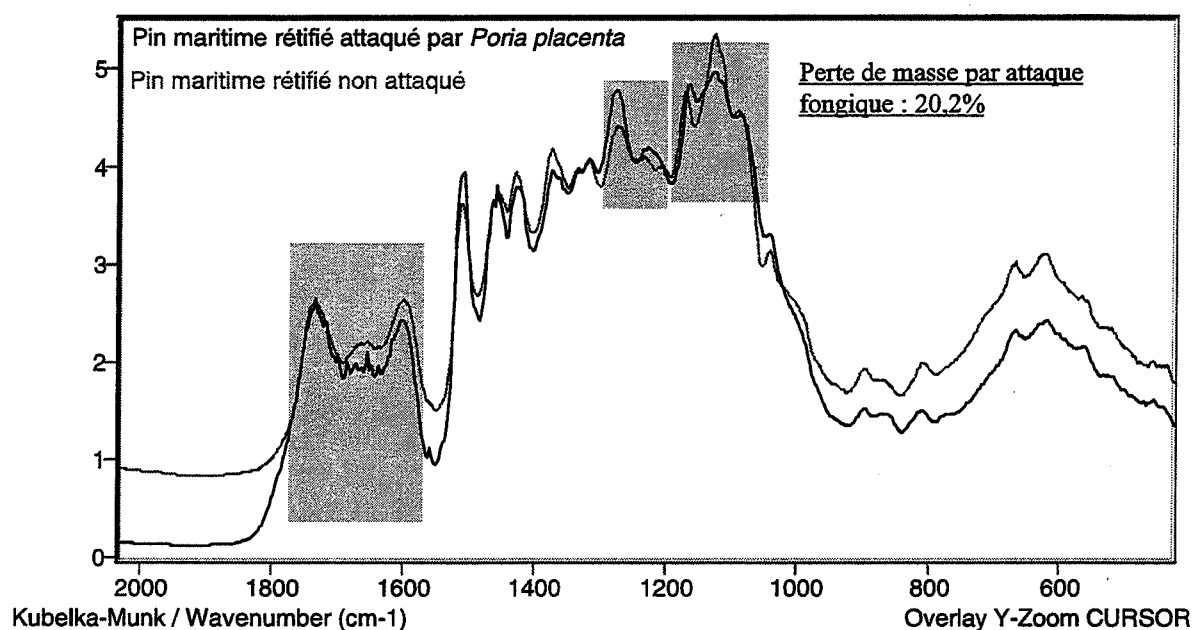


Fig. III-6-6 Spectres IR du pin maritime rétifé 2000cm<sup>-1</sup> - 500cm<sup>-1</sup> (13% d'oxygène)

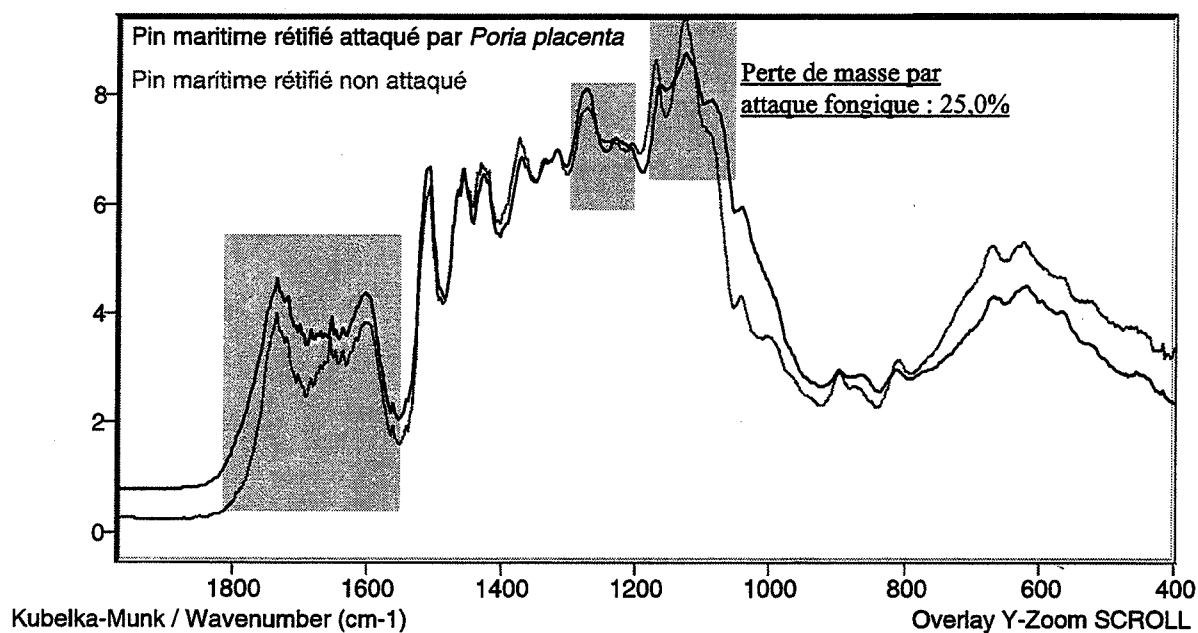


Fig. III-6-7 Spectres IR du pin maritime rétifé 2000cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup> (15,6% d'oxygène)

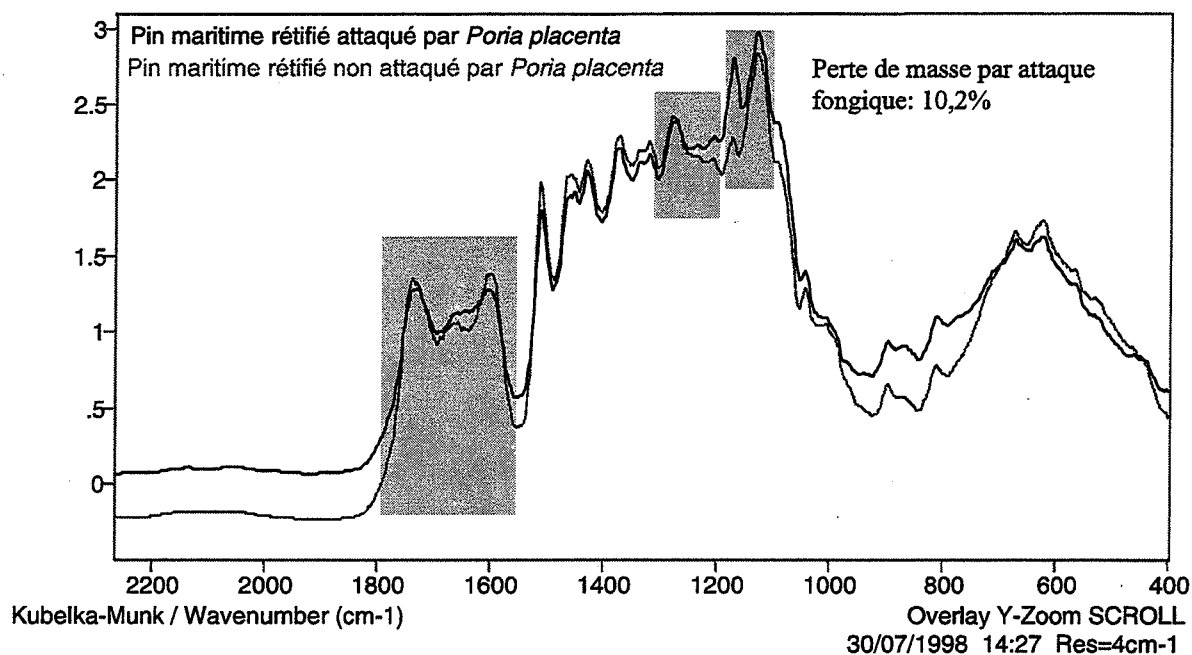


Fig. III-6-8 Spectres IR du pin maritime rétifé 2200cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup> (240°C sous air)

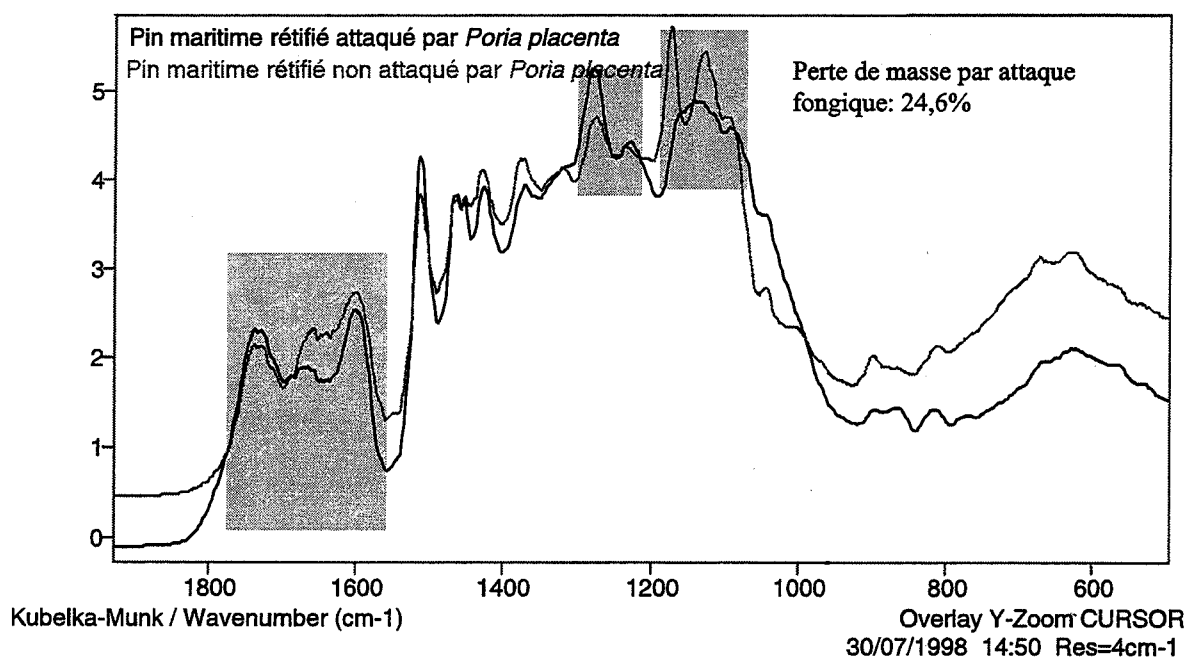


Fig. III-6-9 Spectres IR du pin maritime rétifé 2000cm<sup>-1</sup> - 600cm<sup>-1</sup> (205°C sous air)

Si on augmente la température de réтификаtion à 240°C, le matériau devient moins dégradé par *Poria placenta* (figures III-6-8).



L'échantillon traité à 205°C (fig. III-6-9) présente une dégradation similaire à celle observée pour le bois naturel.

La région des hémicelluloses ( $1800\text{cm}^{-1}$  -  $1600\text{cm}^{-1}$ ) est touchée par l'attaque fongique. Lorsque la température de réification est de 240°C, l'échantillon résiste à l'attaque du champignon. Les hémicelluloses résiduelles ne sont plus touchées et la cellulose est peu affectée même si on observe une augmentation du pourcentage de lignine et des liaisons O-H phénoliques (l'échantillon a tout de même perdu 10% de sa masse après l'attaque de *Poria placenta*). L'absence d'élargissement de bande à  $1110\text{cm}^{-1}$  montre que l'environnement chimique de la cellulose a été peu affecté l'attaque fongique.

### 6-3-3 Discussion

En accord avec les données de la littérature, nous avons pu observer que la pourriture brune *poria placenta* attaque les hémicelluloses du bois naturel, augmente le pourcentage de lignine et modifie profondément la structure de la cellulose (élargissement de bande à  $1110\text{cm}^{-1}$  très important) qui subit une forte dépolymérisation. La lignine est modifiée par voie oxydative comme en témoigne l'augmentation des liaisons O-H phénoliques et des liaisons C=O qui est masquée par la dégradation des hémicelluloses lors de l'étude du bois naturel.

L'étude des échantillons de bois réifié fortement dégradés que nous avons sélectionnés, montre que le champignon ne dégrade plus les hémicelluloses. Cependant, le champignon est encore capable de dégrader la cellulose et de coloniser l'échantillon. La dégradation thermique des pentosanes, qui constituent des substrats favorisant la croissance initiale du champignon, n'est pas un obstacle à la dégradation de l'échantillon par *Poria placenta*. Le mécanisme de dégradation se traduit par une augmentation du pourcentage de lignine. L'attaque a lieu par voie oxydative et l'altération de la cellulose est identique à celle du bois naturel. Néanmoins, à haute température, la cellulose semble beaucoup moins touchée malgré une perte de masse, due à l'attaque fongique, importante.

## 6-4 Mécanismes de dégradation du hêtre

### 6-4-1 Mécanismes de dégradation du bois naturel

Le hêtre naturel est fortement dégradé par les deux pourritures brunes (*Coniophora puteana* et *Gloeophyllum trabeum*) ainsi que par la pourriture blanche (*Trametes versicolor*), comme en témoigne la figure III-6-10.

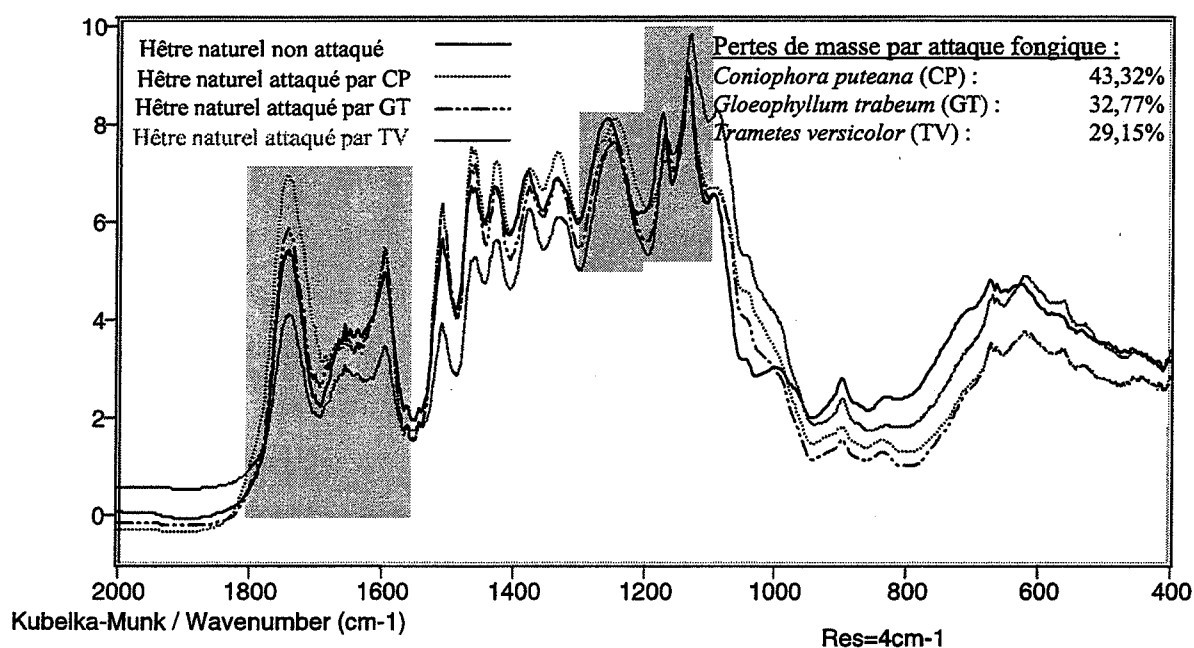


Fig. III-6-10 Spectres IR du hêtre naturel 2000cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup>

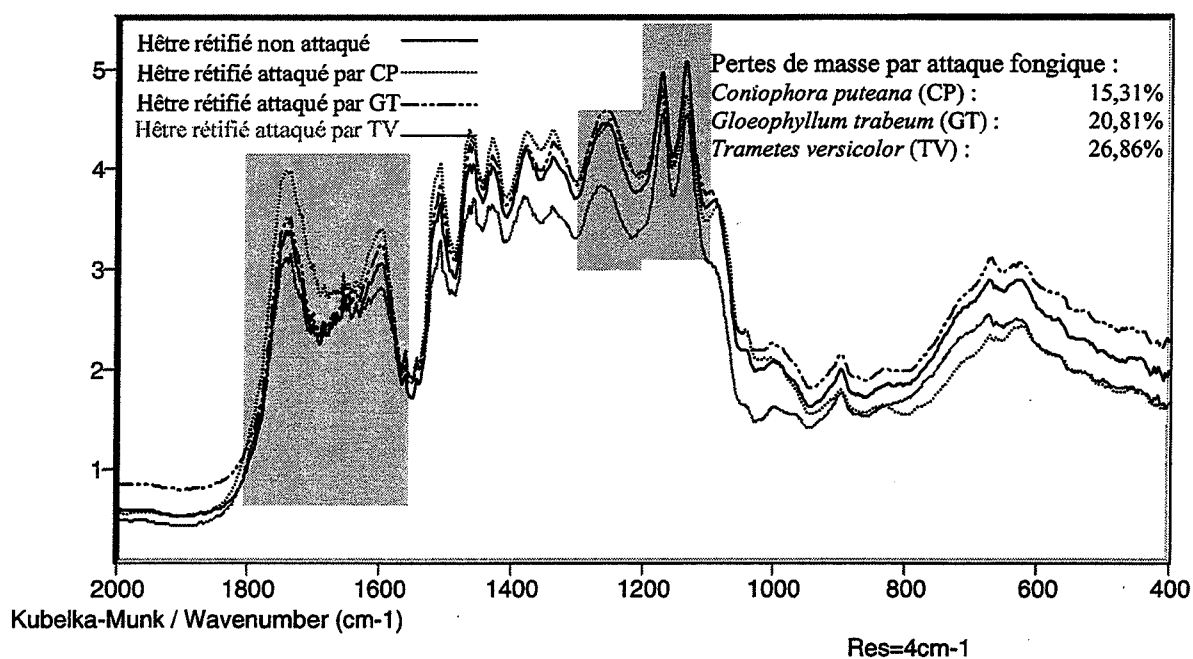
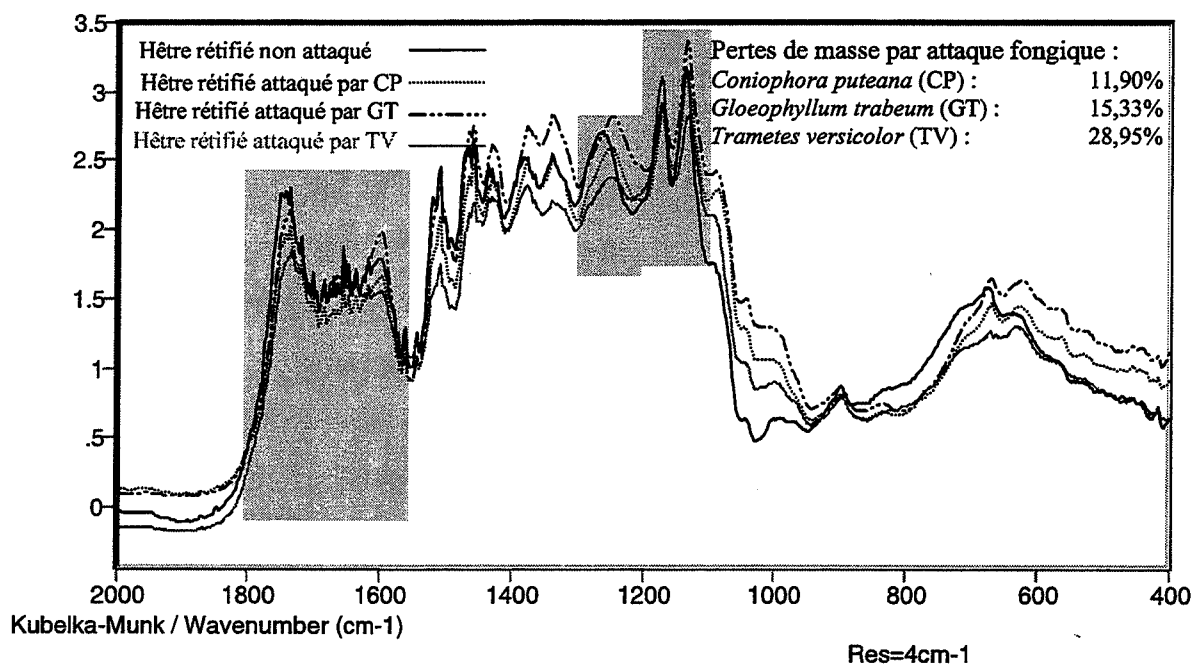
On distingue aisément les deux types de champignons par une analyse de la nature des dégâts causés au bois lors de l'attaque. Pour les deux pourritures brunes, on retrouve des similitudes avec l'attaque du pin maritime par *Poria placenta*. La région 1800cm<sup>-1</sup> - 1600cm<sup>-1</sup> est très affectée par l'attaque. La bande à 1730cm<sup>-1</sup> augmente considérablement (formation de groupes aldéhydes, cétones et carboxyles non conjugués). Les pics à 1600cm<sup>-1</sup> et 1500cm<sup>-1</sup> (vibrations du squelette aromatique de la lignine) augmentent, le hêtre attaqué par *Coniophora puteana* et *Gloeophyllum trabeum* est plus riche en lignine que le bois sain. Une augmentation des bandes à 1460cm<sup>-1</sup> et 1325cm<sup>-1</sup> est également observée, vraisemblablement due à un enrichissement du matériau en lignine. La large bande à 1250cm<sup>-1</sup> (recouvrement de deux bandes typiques de la lignine) voit apparaître un épaulement après l'attaque fongique : le bois dégradé semble plus riche en unités syringyles (les polysaccharides absorbent également dans cette région spectrale). On constate donc que les unités gäicyles sont plus facilement

dégradables par les champignons *Coniophora puteana* et *Gloeophyllum trabeum*. La cellulose est moins touchée que dans le cas de l'attaque du pin maritime (région  $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$ ) mais elle subit une importante modification, comme en témoigne la disparition de l'épaule à  $1000\text{cm}^{-1}$  et la diminution de la bande à  $895\text{cm}^{-1}$ . On notera que la sévérité de l'attaque (pertes de masse par attaque fongique élevées) accentue l'ensemble des phénomènes décrits ci-dessus.

L'attaque du hêtre par *Trametes versicolor* (pourriture blanche) est très différente de l'attaque d'une pourriture brune. La région  $1800\text{cm}^{-1}$  -  $1600\text{cm}^{-1}$  témoigne de la dégradation des hémicelluloses ( $1730\text{cm}^{-1}$ ) sans qu'il y ait création de nouvelles liaisons C=O (la voie oxydative de dégradation est beaucoup moins prononcée que dans le cas des pourritures brunes). On observe une baisse spectaculaire des bandes  $1600\text{cm}^{-1}$  et  $1505\text{cm}^{-1}$ , typiques du noyau aromatique de la lignine. Le matériau résiduel est donc pauvre en composés aromatiques (perte importante de lignine). On constate par ailleurs une diminution des bandes à  $1400\text{cm}^{-1}$ ,  $1425\text{cm}^{-1}$ ,  $1370\text{cm}^{-1}$  et  $1325\text{cm}^{-1}$  due à une dégradation de la lignine et des hémicelluloses. La région  $1200\text{cm}^{-1}$  -  $1000\text{cm}^{-1}$  présente des phénomènes d'augmentation et d'élargissement de bandes, imputables à un enrichissement du matériau en cellulose. Les phénomènes de dépolymérisation pourraient être masqués par cet enrichissement en cellulose. On observe la disparition du pic à  $830\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la lignine des bois durs.

#### 6-4-2 Mécanismes de dégradation du bois rétifé

En raison du traitement thermique, l'attaque fongique est moins sévère (figures III-6-11 à III-6-13).

Fig. III-6-11 Spectres IR du hêtre réifié à 230°C sous azote 2000cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup>Fig. III-6-12 Spectres IR du hêtre réifié à 240°C sous azote 2000cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup>

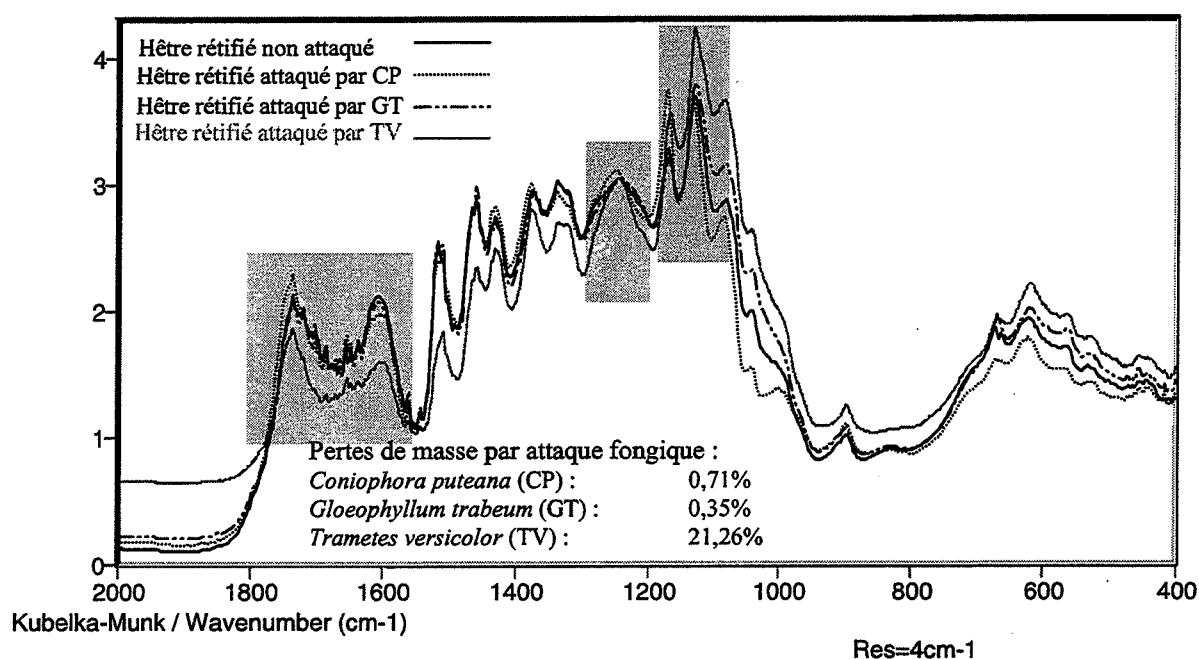


Fig. III-6-13 Spectres IR du hêtre rétifé à 245°C sous azote 2000cm<sup>-1</sup> - 400cm<sup>-1</sup>

Une bonne efficacité du traitement est obtenue vis-à-vis des pourritures brunes dès 230°C (pertes de masse maximales après attaque fongique très inférieures à celles du bois non traité). On retrouve les phénomènes précédemment décrits lors de l'attaque du bois non traité. On constate que l'attaque fongique a lieu malgré la destruction partielle des hémicelluloses lors du traitement thermique (diminution au cours du traitement du pic à 1730cm<sup>-1</sup>). Les phénomènes d'oxydation (création de liaisons C=O à 1730cm<sup>-1</sup>) sont plus prononcés dans le cas d'une attaque de *Coniophora puteana* par rapport à *Gloeophyllum trabeum*. Le mode d'attaque est identique à celui d'une attaque du bois naturel. On observe un épaulement et même un déplacement de la bande à 1250cm<sup>-1</sup> (très marqué pour le bois traité à 240°C) qui pourrait être du à un enrichissement de la lignine résiduelle en unités syringyles. Dans le cas des trois champignons étudiés, l'attaque d'unités gaïacyles semble favorisée par rapport à la dégradation d'unités syringyles.

A 245°C, l'attaque fongique est inhibée vis-à-vis des deux pourritures brunes et le traitement commence à être efficace vis-à-vis de la pourriture blanche. Ceci peut s'expliquer par la capacité de ces différents champignons à dégrader la lignine du bois. En effet, les pourritures blanches présentent un système enzymatique plus agressif vis-à-vis de la lignine que les pourritures brunes. Étant donné que la principale défense du bois contre une attaque

fongique est la présence de lignine, on peut penser que les modifications induites par le traitement thermique (réaction de condensation en particulier) perturbent davantage l'attaque de champignons mal équipés en ligninases, i.e. des pourritures brunes. A plus haute température, les modifications de la lignine provoquent une telle altération du substrat que les pourritures blanches perdent également une partie de leur efficacité.

### **6-5 Conclusion**

La spectrométrie infrarouge en mode réflexion diffuse permet de mieux cerner les modifications chimiques que subit le bois au cours d'une attaque fongique. Les modes d'actions des pourritures brunes et blanches que nous avons étudiés sont en accord avec les mécanismes décrits dans la littérature. Les analyses spectrométriques effectuées sur les échantillons de bois rétifés ont révélé que le mode d'attaque du champignon reste le même. La dégradation thermique des hémicelluloses n'est pas un frein à la colonisation de l'échantillon par le champignon. L'étude menée sur le hêtre a montré que le traitement thermique est plus efficace vis-à-vis des pourritures brunes. Les lignines résiduelles semblent plus riches en unités syringyles pour le hêtre dégradé.

## **7 Influence du traitement de réticulation sur la structure cristalline du bois.**

### **7-1 Introduction**

La présence au sein du bois d'un polymère cristallin tel que la cellulose confère au matériau ligno-cellulosique des propriétés physico-chimiques spécifiques (résistance mécanique, résistance chimique, résistance biologique, hygroscopicité etc.). En effet, le degré de cristallinité influe sur la plupart des propriétés macroscopiques du bois.

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline d'un matériau. Dans le domaine du bois, les études ont été menées principalement sur de la poudre de bois ([FAN 80],[SEGAL 59]). Nous nous proposons, au cours de cette étude, de définir l'impact du traitement thermique sur la cristallinité du bois.

Nous avons décidé de travailler sur des échantillons massifs. Comme nous l'avons déjà souligné, le bois est un matériau à symétrie cylindrique. Le broyage du bois permet une interprétation rapide et aisée des diagrammes de diffraction X de la cellulose mais a pour effet de supprimer cette symétrie. Le travail sur le solide massif se rapproche en quelque sorte de l'analyse d'un monocristal. En préservant la structure macroscopique organisée du bois, les clichés de diffraction X sont une source très importante d'informations spatiales sur la structure cristalline de la cellulose.

Le principal but de cette étude est de mettre en évidence une corrélation entre les modifications de la cristallinité de la cellulose et les pertes mécaniques du matériau.

### **7-2 Rappels sur la structure cristalline de la cellulose**

La présence de liaisons hydrogène entre les molécules de cellulose conduit à un système organisé ayant les propriétés d'un cristal (faculté à diffracter les rayons X). Les études réalisées sur la cellulose ont montré qu'il existe des formes polymorphiques de ce polymère.

# CHAPITRE IV

## **CONTRIBUTIONS A L 'AMELIORATION DU PROCEDE DE RETIFICATION.**





#### **IV. Contributions à l'amélioration du procédé de réтификаtion.**

Confidentiel.



# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**



## Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était de mieux comprendre les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors d'un procédé de traitement thermique du bois. Une meilleure connaissance des transformations intimes permet d'expliquer les nouvelles propriétés macroscopiques du bois rétifé (augmentation de la stabilité dimensionnelle, amélioration de la résistance aux attaques fongiques et modification des propriétés mécaniques) au niveau moléculaire.

Nous avons montré les différences de sensibilité thermique entre les feuillus et les résineux. Ces derniers peuvent présenter des taux de résines plus ou moins importants qui influent sur le comportement du matériau au cours de la réтифика. Les départs gazeux observés sont attribués à une destruction importante des hémicelluloses et une modification de la lignine. Le bois traité thermiquement est plus hydrophobe que le matériau de départ en raison d'une destruction de groupes hydroxyles des hémicelluloses.

Les réactions exothermiques observées lors de la rétifica de feuillus à l'état massif dans le réacteur (hêtre en particulier), ne sont pas mises en évidence au cours de l'analyse en TG-DSC-FTIR. Ces réactions peuvent être dues à des réactions secondaires ou à des effets de masse. En effet, lors d'une analyse en TG-DSC, les conditions opératoires sont fixées de façon à minimiser les phénomènes de gradient thermiques et donc de diffusion thermique. Le rôle de l'atmosphère de traitement (présence de produits de dégradation du bois en grandes quantités ou non) sur les propriétés finales du matériau reste à définir. La présence d'acide acétique à haute température permet de catalyser les réactions de condensation de la lignine, mais pourrait également contribuer à la dégradation mécanique du matériau.

Nous assistons à une compétition entre des réactions de condensation des polymères et les réactions de dépolymérisation. Les phénomènes de réticulation des polymères contribuent à améliorer toutes les propriétés macroscopiques du matériau alors que la dépolymérisation des chaînes de polysaccharides et des lignines provoque un affaiblissement des propriétés mécaniques, suite au traitement thermique. Le suivi du degré de polymérisation avant et après

traitement, notamment en ce qui concerne la cellulose, devrait permettre de mieux comprendre l'origine des pertes mécaniques du matériau. Une étude menée sur le matériau massif a démontré que la structure cristalline de la cellulose n'est pratiquement pas affectée par le traitement thermique. Les indices de cristallinité de la cellulose ont été déterminés à l'aide des diffractogrammes obtenus selon les 3 principales directions du bois (radiale, longitudinale et tangentielle). Les pertes mécaniques ne sont pas dues à une amorphisation de la cellulose, comme on aurait pu le penser. Un phénomène de déchaussement des fibres, les unes par rapport aux autres, pourrait abaisser la cohésion du matériau massif, phénomène que l'on rencontre souvent dans les matériaux composites.

L'augmentation de la résistance aux attaques fongiques semble être due à des phénomènes de modifications du substrat. Les réactions de condensation de la lignine ont un rôle fondamental dans l'amélioration de la durabilité du bois rétifé. La quantité de composés extractibles augmente suite au traitement thermique. L'enrichissement en phénols témoigne de la dégradation des lignines. Les unités syringyles présentent une fragilité thermique plus importante que les unités guaiacyles. Les lignines des feuillus sont plus touchées par le traitement de rétifcation que les lignines des résineux.

Le paramètre fondamental au cours du procédé de rétifcation est la température de traitement du matériau. Les analyses de la structure chimique du bois, avant et après traitement par spectrométrie DRIFT, mettent en évidence un seuil pour une température de traitement de 240°C. Au-dessous de cette température, le matériau traité est moins riche en liaisons C=O que le bois de départ. Au delà de 250°C, cette tendance s'inverse.

La sensibilité des propriétés macroscopiques aux divers paramètres de traitement permet d'offrir au bois rétifé toute une palette d'applications. Le traitement peut facilement être modifié pour répondre à un cahier des charges précis. Une évolution de la mentalité des industriels de la filière bois vers une approche plus 'matériau' de leurs produits devrait permettre l'exploitation du plein potentiel de ce nouveau procédé. Il ne faut plus penser en termes d'essence de bois (noble ou bas de gamme) mais en termes de propriétés du matériau. Des essences très peu exploitées, telles le peuplier ou le bouleau, qui possèdent une faible durabilité naturelle, présentent des propriétés très intéressantes une fois rétifées (stabilité

dimensionnelle, imputrescibilité). La réтификаction permet donc une valorisation des essences communes européennes.

Un des point clefs du traitement de réтификаction est la mise au point d'un outil de contrôle rapide et non destructif du traitement (dans l'optique d'un contrôle qualité). La spectrométrie infrarouge, associée à un traitement statistique, et l'analyse des extraits de bois traités sont des pistes intéressantes qui mériteraient d'être approfondies.

La réтификаction du bois est une alternative aux traitements par voie chimique. Un des avantages de cette nouvelle technique est le caractère écologique du traitement. Néanmoins la réтификаction engendre un sous produit : les jus pyroligneux. Les analyses chromatographiques ont révélé le caractère toxique de ce sous produit. Sa destruction par voie thermique est possible, mais la présence de composés à haute valeur ajoutée (terpènes ou phénols d'origine naturelle) devrait permettre de le valoriser.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. L'origine exacte des pertes mécaniques n'a pu être déterminée. Une analyse des propriétés viscoélastiques du matériau, avant et après traitement, semble nécessaire. Une investigation poussée des propriétés viscoélastiques des polymères est possible à l'aide d'une analyse thermomécanique dynamique (DTMA). De plus, le traitement thermique a sans doute modifié la plupart des propriétés macroscopiques. Ainsi, l'impact du traitement thermique sur les propriétés d'isolations (phoniques et thermiques) et sur les propriétés de surface (adhésion de colles ou de peintures) devra être étudié plus en détail.

L'efficacité du traitement thermique vis-à-vis des dégradations liées aux insectes est mal connue. De même, un large spectre de champignons lignivores devra être étudié afin de déterminer si certaines pourritures restent agressives envers le bois rétififié.

Enfin, la valorisation de bois rétififié sous forme fragmentée (sciures ou copeaux) dans les matériaux composites (bois - liant hydraulique ou bois - plastiques) constitue également une voie intéressante de développement du procédé de rétificaion.





**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**



## Références bibliographie

- Ahuri P., Kumar S., Singh P.C.** 'A model for primary heterogeneous secondary reactions of wood pyrolysis' *Chem. Eng. Technol.*, 19(1996) 272-282
- Alen R., Oesch P., Kuoppala E.** 'Py-GC/AED studies on the thermochemical behavior of softwood' *J. Anal. Applied Pyrolysis*, 35(1995) 259-265
- Avat F.** 'Nature et rôle des extractibles dans la réтификаction du bois', DEA ENSM.SE Saint-Etienne, 1989
- Avat F.** 'Contribution à l'étude des traitements thermiques du bois jusqu'à 300°C: transformations chimiques et caractérisations physico-chimiques', Thèse ENSM.SE Saint-Etienne, 1993
- Back E.L.** 'Thermal Auto-Crosslinking in Cellulose Material', *Pulp and Paper Magazine of Canada*, T(1967) 165-171
- Barnoud** 'Les polymères végétaux', Edition Monties, Bordas, 1980
- Beall F.C., Eickner H.W.** 'Thermal degradation of wood components', USDA Forest service research paper FLP 130 (1970) 1-26
- Beaumont O.** 'Physico-chimie et énergétique des transformations des matières premières', Thèse ENSMP(1981) Paris
- Becker M., Mehlhorn L.** 'Einfluß der Trocknungsbedingungen auf Emissionen bei der Holzspänetrocknung' *Holz als Roh und Werkstoff* Vol.53(1995), 209-214
- Björk H., Rasmuson A.** 'Moisture equilibrium of wood and bark chipis in superheated steam' *Fuel* vol.74(1995), N°12, 1887-1890
- Bolker H.I., Somerville N.G.** 'Infrared spectroscopy of lignins' *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 64(1963), N°4, T189-T193
- Bohnke I.** 'Etude expérimentale et théorique des traitements thermiques du bois. Caractérisation physico-mécanique des bois traités', Thèse ENSM.SE Saint-Etienne, 1993
- Bourgois J., Guyonnet R.** 'Characterization and analysis of torrefied wood', *Wood Science Technology* 22(1988), 1-13
- Bourgois J., Janin G., Guyonnet R.** 'La mesure de couleur: une méthode d'étude et d'optimisation des transformations chimiques du bois thermolysé', *Holzforshung*, vol.45(1991), 377-382

- Burmeister A.** 'Einfluß einer Wärme-Druck-Behandlung halbtrockenen Holzes auf seine Formbeständigkeit.' Holz als Roh-und Werkstoff 31(1973), 237-243
- Burmeister A.** 'Dimensionsstabilisierung von Buchenholz durch Wärmebehandlung unter Druck', (1974) HOB-Kennziffer 1/2-74 -25
- Burmeister A., Deppe H.J.** 'Versuche zur Dimensionsstabilisierung von Spanplatten durch Spänebehandlung nach dem FWD-Verfahren', (1974) HOB-Kennziffer 7/73 -24
- Burmeister A., Wille W.E.** 'Quellungsverminderung von Holz in Teilbereichen der relativen Luftfeuchtigkeit. Teil 2 :Veränderung des Zellwandaufbaues durch Wärmebehandlung' Holz als Roh-und Werkstoff 34(1976), 87-90
- Cadahia E., Conde E., Garcia-Vallejo M.C., Fernandez de Simon B.** 'Tannin Composition of *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* and *E. rudis*' Holzforschung 51(1997), 119-129
- Capart R., Gélus M.** 'Effets thermiques de la pyrolyse du bois et de ses constituants. Application à un modèle mathématique' AFCAT Congrès calorimétrie et analyse thermique Vol.19(1988), 131-137
- Chow S.Z., Pickles K.J.** 'Thermal softening and degradation of wood and bark', Wood and Fiber 3(1971) 166-178
- Connor M.A., Salazar C.M.** 'The pyrolysis of wood at low heating rates' National Timber Research Institute CSIR (1983) 12.1-12.15
- Da Costa E.W.B., Rudman P.** 'The causes of natural durability in timber', Aust. J. Biol. Sci., 11(1957), 45-57
- DeGroot W.F., Pan N.P., Rahman H.D., Richards G.N.** 'First chemical events in the pyrolysis of wood', Journal of An. Ap. pyrolysis, 13(1988), 221-231
- Depecker C.** 'La reflexion diffuse associée à la spectrométrie IRTF : une nouvelle étape dans l'analyse *in situ* des composés solides' Thèse Université des Sciences et Techniques de Lille (1988)
- Domansky R., Rendos F.** 'Zum Studium der Pyrolyse des Holzes und seiner Komponenten', Holz als Roh- und Werkstoff 12(1962) 473-476
- Ebringerova A.** 'Des thermische Abbau von Laubholz-Hemicellulosen im Bereich von 80° bis 200°.III. Thermische Degradation eines isolierten 4-O-Methylglukuronoxylans in trockener Stickstoffatmosphäre' Cell. Chem. Tech. 10(1976) 121-129
- Elliot D.C.** 'Comparative analysis of gasification/pyrolysis condensates.' Biomass Thermochemical Conversion Contractors' Meeting, Minneapolis, 15-16 October 1985, 361

- Eriksson K.E.** Biological delignification. Present status. Future directions.' Weyerhaeuser Symp. Aug. 30 1976
- Faix O.** Das Papier 30(1976) V1-V9
- Faix O., Meier D., Fortmann I.** 'Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products', Holz als Roh- und Werkstoff 48(1990) 281-285
- Faix O., Meier D., Fortmann I.** 'Thermal degradation products of wood. A collection of electron-impact mass spectra of monomeric lignin derived products', Holz als Roh- und Werkstoff 48(1990) 351-354
- Fan L.T., Lee Y.H., Beardmore D.H.** 'Mechanism of the Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Effects of Major Structural Features of Cellulose on Enzymatic Hydrolysis' Biotechnology and Bioengineering Vol.22(1980) 177-199
- Feist W.C., Sell J.** 'Weathering behavior of dimensionally stabilized wood treated by heating under pressure of nitrogen gas', Wood and Fiber Science 19 (1987) 183-195
- Fengel D., Stoll M.** Holzforschung 27(1973) 1-7
- Fengel D., Wegener G.** 'Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions', Edition Walter de Gruyter 1983
- Fillit R., Guyonnet R.** 'Application de la Diffraction RX Dosophatex à l'étude du retrait de bois normal et de réaction' Convention DERF/ENGREF n° 01.40 30/96
- Fries N.** 'The growth-promoting activity of terpenoids on wood-decomposing fungi', Eur. J. For. Path. 3(1973) 169-180
- Gibert R.** 'Caractérisation du tissu osseux par spectrométrie d'absorption infrarouge' DUR Université de Saint-Etienne (1995)
- Giebeler E.** 'Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck-Behandlung', Holz als Roh- und Werkstoff 41(1983) 87-94
- Gilardi G., Abis L., Gass A.E.G.** 'Carbon-13 CP/MAS solid-state NMR and FT-IR spectroscopy of wood cell wall biodegradation', Enz. Microb. Technol. 17(1995) 268-275
- Gonet B.** 'Versuche zur Bestimmung der Nachbehandlungzeit bei der Trocknung von Buchen- und Eichenholz', Holztechnologie Leipzig 28 (1987) 89-93
- Goring D.A.I.** 'Polymer properties of lignin and derivatives', Chap.17 dans 'Lignins' de Sarkanen K.V. et Ludwig C.H. Wiley Interscience (1971)
- Guitard D.** 'Mécanique du matériau bois et composites', Editions Cepadues (1987)
- Guyonnet R.** 'Le bois rétifé' Séminaire COMMET Cluny 7-9 décembre 1994

**Guyonnet R., Bourgois J.** Patent Fr.86 14138

**Harrington K.J., Higgins H.G., Michell A.J.** 'Infrared spectra of *Eucalyptus regnans* F. Muell and *Pinus radiata* D. Don', *Holzforschung*, 18(1964), N°4, 108-113

**Highley T.L.** 'Influence of carbon source on cellulase activity of white-rot and brown-rot fungi', *Wood Fiber* 5(1973) 50-58

**Hillis W.E.** 'The role of wood characteristics in high temperature drying', *Journal of the Institute of Wood Science* 7(1975) 60-67

**Hillis W.E.** 'High temperature and chemical effects on wood stability', *Wood Sci. Technol.* Vol.18(1984) 281-293

**Hirata T.** 'Effects of inorganic salts on pyrolysis of wood and wood cellulose measured with thermogravimetric and differential thermal analysis technics I. Kinetics of the pyrolysis of untreated wood and cellulose in vacuo', *Bulletin of the Gov. Forest Exp. Sta.* 263(1974) 1-16

**Hon D.N.S., Shiraishi N.** 'Wood and cellulosic chemistry' Edition Marcel Dekker, Inc. New York and Basel

**Joly P., More-chevalier F.** 'Théorie, pratique et économie du séchage du bois' Edition H. VIAL, 25-37 (1980)

**Jones J.K.N., Purves C.B., Timell T.E.** 'Constitution of a 4-O-methylglucuronoxylan from the wood of trembling aspen', *Canadian Journal of Chemistry* Vol.39(1961), 1059-1066

**Joseleau J.P.** 'Les hémicelluloses', dans 'Les polymères végétaux' Edition Monties, Bordas 87-121 (1980)

**Joseleau J.P., Ruel K.** 'Wood polysaccharides and their degradation by fungi' *Host Wall Alteration by Parasitic Fungi* O. Petrini, G. Ouellette, Eds., APS Press (1994) 45-54

**Kalkreuth W., Brouillard D., Roy C.** 'Optical and Chemical Characterization of Solid Residues Obtained from Vacuum Pyrolysis of Wood', *Biomass* 10 (1986) 27-45

**Kaloustian J., Pauli A. M., Pastor J.** 'Caractérisation par analyse thermique de la lignine, de la cellulose et de quelques uns de ses dérivés étherifiés', *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 46 (1996) 91-104

**Keller R.** 'Le matériau bois, propriétés, technologie, mise en oeuvre.', Association pour la recherche sur le bois en Lorraine. Recueil des cours dispensés durant l'Ecole d'hiver sur le bois à Albe (1983)

**Kilcullen F.** 'Caractérisation du chêne rétifé: extractibles polaires et apolaires, comportement thermique, mouillabilité, couleur', DEA ENSM.SE(1995) Saint-Etienne

- Kim Y.S., Newman R.H.** 'Solid State  $^{13}\text{C}$  NMR Study of Wood Degraded by the Brown Rot Fungus *Gloeophyllum trabeum*', *Holzforschung* 49(1995), 109-114
- Kollmann F., Schneider A.** 'Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer' *Holz als Roh- und Werkstoff* 21(1963), 77-85
- Kollmann F., Fengel D.** 'Changes in the chemical composition of wood by thermal treatment', *Holz als Roh- und Werkstoff* Vol.23(1965), 461-468
- Kosikova B., Ebringerova A., Kacurakakova M.** 'Structural changes of spruce wood lignin-polysaccharide complex upon steaming' *Drevarsky vyskum* 2(1993) 1-9
- Kosikova B., Hricovini M., Simonutti R.** ' $^{13}\text{C}$  NMR Study of Solid-State Reaction of Cellulose with Lignin Monomers' *Holzforschung* 50(1996), 335-341
- Kubelka V.P., Munk F.**, *Zeitschrift für technische Physik* 112(1931), 593-603
- Kubelka V.P.**, *Journal of the optical society of America* 38(1948), 9, 448-457
- Kubinsky E.** 'Der Einfluß des Dämpfens auf die Holzeigenschaften', *Holzforschung und Holzverwertung* 23(1971), 1-11
- Kuo M.L., McClelland F.F., Luo S., Chien P.L., Walker R.D., Hse C.Y.** 'Application of infrared photoacoustic spectroscopy for wood samples', *Wood and Fiber Science* 20(1988), N°1, 132-145
- Laantera M., Lindberg J.J., Sneek A., Soljamo K.** 'Degradation of the polymer structure of wood by wetting and drying. Viscoelasticity and morphology of the composite cell structure. Advances in degradable polymers', *Journal of macromolecular science. Pure and applied chemistry* Vol.30(1993), N°9-10, 715-726
- Lapierre C., Monties B., Vassal-Gonthier A., Dworkin A.** 'Differential Calorimetric Study of Pine and Poplar Lignins between 300 and 525K', *Journal of applied polymer science* Vol.32(1986), 4561-4572
- Liang C.Y., Basset K.H., Mc Ginnes E.A., Marchessault R.H.** 'Infrared spectra of crystalline polysaccharides' *Tappi*, 43(1960), N°12, 1017-1024
- Martinez A.T., Gonzalez A.E., Valmaseda M., Dale B.E., Lambregts M.J., Haw J.F.** 'Solid-State NMR Studies of Lignin and Plant Polysaccharide Degradation by Fungi' *Holzforschung* 45(1991), 49-54
- Marutzky R., Roffael E.** 'Über die Abspaltung von Formaldehyd bei der thermischen Behandlung von Holzspänen' *Holzforschung* Vol.31(1977), 8-12
- Maschio G., Koufopoulos C., Lucchesi A.** 'Pyrolysis, a promising route for biomass utilization', *Bioresource technology* Vol.42(1992), N°3, 219-231



- Matteoli U., Menchi G., Staccioli G., Tamburini U.** 'Acid groups structure in wood as shown using selective reduction', *Holz als Roh- und Werkstoff* 50(1992) 438-440
- Metche M., Girardin M.** 'Les polymères végétaux', Ed. Bordas (1980)
- Meyer K.H., Misch L.** 'Positions des atomes dans le nouveau modèle spatial de la cellulose' *Helv. Chim. Acta* 20(1937) 232-244
- Michell A.J., Watson A.J., Higgins H.G.** 'An infrared spectroscopic study of delignification of *Eucalyptus regnans*', *Tappi* 48(1965), N°9, 520-532
- Nebesarova I.** 'Etude d'un procédé de traitement pour l'association bois-polymère' Thèse ENSM.SE Saint-Etienne, 1996
- Neya B., Deon G., Loubinoux B.** 'Conséquences de la torréfaction sur la durabilité naturelle du bois de hêtre', *Bois et forêts des tropiques* 244(1995), 67-73
- Paakkari T., Serimaa R.** 'A study of the structure of wood cells by X-ray diffraction' *Wood sci. Technol.* 18(1984) 79-85
- Pakdel H., Grandmaison J.L., Roy C.** 'Analysis of wood vacuum pyrolysis solid residues by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy', *Canadian journal of chemistry* Vol.67(1989), N°2, 310-314
- Prior C.** 'Resistance by Corsican pine to attack by *heterobasidion annasum*', *A.. Bot.* 40(1976) 261-279
- Rice W.R.** 'Assessing human health and environmental effects related to drying wood' *Revue VOC*(1996) 14-16
- Roy C., Pakdel H., Brouillard D.** 'The role of extractives during vacuum pyrolysis of wood', *Journal of applied Polymer science* Vol.41(1990), N°1-2, 337-348
- Rudman P.** 'The causes of natural durability in timber', *Holzforschung* 16(1962) 74-77
- Seborg R.M., Tarkow H., Stamm A.J.** 'Effect of Heat Upon the Dimensional Stabilization of Wood' *J. For. Prod. Res. Soc.* 3(1953), 59-67
- Segal L., Creely J.J., Martin A.E., Conrad C.M.** 'An Empirical Method for Estimating the Degree of Cristallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer' *Textile Research Journal* N°29(1959) 786-794
- Shafizadeh F., McGinnis G.D.** 'Chemical composition and Thermal analysis of cottonwood', *Carbohydrate research* 16(1971) 273-277
- Shimizu K., Teratani F., Miyazaki K.** 'Effect of the thermal Treatment on Wood Hemicelluloses.II. The Change of Xylan by Heating.' *Mokuzai Gakkaishi* 14(1969), 376-381

- Shimizu K., Teratani F., Miyazaki K.** 'Effect of the thermal Treatment on Wood Hemicelluloses.IV.Mechanism of Early Stage of Xylan Pyrolysis.' J. Japan Wood Res. Soc. 17(1971), 154-159
- Shimizu K., Teratani F., Miyazaki K.** 'Effect of the thermal Treatment on Wood Hemicelluloses.V. Pyrolysis Gas Chromatography and Chemical Changes of Xylan.' J. Japan Wood Res. Soc. 17(1971), 456-463
- Singer J.T., Jackson J.A., Rice R.W.** 'Investigation of potential toxicity and mutagenicity of distillates from the drying of five species of wood' Forest products Journal Vol.45(1995), N°5, 45-50
- Stamm A.J., Burr H.K., Kline A.A.** 'Staybwood...Heat-Stabilized Wood', Industrial and engineering chemistry Vol. 38(1946), N°6, 630-634
- Stamm A.J., Hansen L.A.** 'Minimizing Wood Shrinkage and Swelling', Industrial and engineering chemistry Vol.29 (1937), N°7, 831-833
- Thring R.W., Chornet E., Overend R.P.** 'Fractionation of woodmeal by prehydrolysis and thermal organosolv. Alkaline depolymerization, chemical functionality, and molecular weight distribution of recovered lignins and their fractions', Canadian journal of chemistry Vol.71(1993), N°6, 779-789
- Timell T.E.** 'Recent progress in the Chemistry of Wood Hemicellulose', Wood Science and Technology 1(1967), 45-70
- Tjeerdsma B.F., Boonstra M., Pizzi A., Tekely P., Militz H.** 'Characterisation of thermally modified wood : molecular reasons for wood performance improvement' Holz als Roh-und Werkstoff 56(1998) 149-153
- Tsuchikawa S., Hayashi k., Tsutsumi S.** 'Nondestructive Measurement of the Subsurface Structure of Biological Material Having Cellular Structure by Using Near-Infrared Spectroscopy' Applied Spectroscopy, Vol.50(1996), N°9, 1117-1124
- Tsujiyama S., Azuma J., Okamura K.** 'Degradation of Lignin-Carbohydrate Complex (LCC) by Wood-Rotting Fungi II. Structural analysis of degraded lignin-carbohydrate complex' Mokuzai Gakkaishi Vol.39(1993), N°6, 674-683
- Vallet C., Alves E., Mila I., Pollet B., Weiland J.J., Guyonnet R., Lapierre C.** 'Rétification du bois de pin maritime : impact sur la structure des lignines en relation avec les performances du bois matériau' à paraître dans les Cahiers scientifiques du bois.(1999)

**Vovelle C., Mellottee H. et Delfau J.L.** 'Comparative study of the calculation techniques used for the determination of kinetic parameters of wood and cellulose degradation from TGA' *Journal de chimie physique* Vol.83(1986), N°3, 191-196

**Weiland J.J.** 'Traitement thermique de la matière ligno-cellulosique. Procédé de réification.' DEA Génie des procédés ENSM.SE Saint-Etienne, 1996

**Weiland J.J., Danna A.M., Guyonnet R.** 'Propriety of a new material. Durability of retified wood' 2<sup>nd</sup> European Congress of Chemical Engineering 5-7 October 1999 Montpellier

**Weiland J.J., Guyonnet R., Gibert R.** 'Analyse de la pyrolyse ménagée du bois par un couplage TG-DSC-IRTF' *Journal of thermal Analysis* Vol. 51(1998) 265-274

**Weiland J.J., Guyonnet R.** 'Retifiziertes Holz' 16. Dreiländer Holztagung 2-5.11.1997 Graz, 10. Joanneum Research Fachtagung 109-117

**Woodcock C., Sarko A.** 'Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. II Molecular and crystal structure of native ramie cellulose.' *Macromolecules* 13(1980) 1183-1187

**Zerioush A., Belkbir L.** 'Thermal decomposition of a Moroccan wood under a nitrogen atmosphere', *Thermochimica Acta* 258(1995), 243-248

# **ANNEXES**

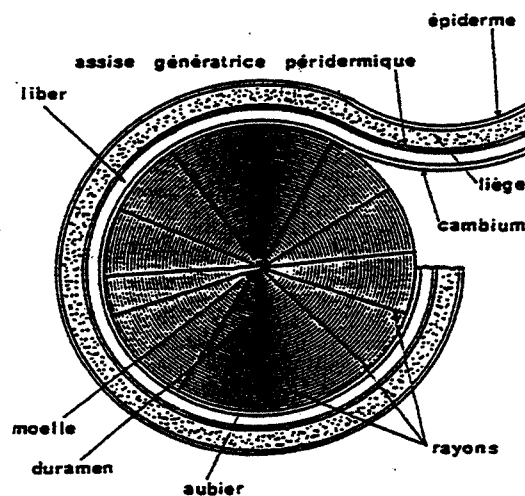


## Annexe 1

### Anatomie du bois

#### 1 Anatomie macroscopique

Qui de nous n'a pas déjà eu l'occasion d'observer la coupe d'un tronc ou d'une branche d'arbre? Une étude attentive fait apparaître de l'extérieur vers l'intérieur: l'écorce, le liber (partie très fine aussi appelé phloème), le cambium et enfin le bois proprement dit ou xylème. Le xylème est composé de l'aubier (partie vivante de l'arbre où circule l'eau et la sève) et du bois de cœur ou duramen.



Section transversale du tronc d'un arbre

La fonction de l'écorce est d'assurer une première défense contre les attaques biologiques. Le liber et le cambium ajoutent chaque année, par division cellulaire, une couche concentrique de matière ligneuse appelée cerne. L'aubier constitue le bois le plus jeune où circule l'eau ainsi que la sève. Le duramen est une zone morte formée à partir de l'aubier par accumulation de substances polyphénoliques polymérisées et par obstruction des cellules

conductrices. Contrairement à l'aubier, le duramen possède une bonne résistance contre les parasites végétaux et animaux.

Une section du tronc révèle une croissance concentrique de l'arbre. Ces anneaux (cernes) témoignent d'une différence de structure selon que les cellules sont formées au printemps ou en été. En effet, la période de croissance débute au printemps par la formation de cellules aux parois minces et à grand lumen (lumière centrale), dans le but d'assurer un écoulement d'eau important. En été, des cellules à parois plus épaisses et à lumen plus étroit vont contribuer à la solidité du matériau. La croissance est interrompue à l'automne et ne reprend qu'au printemps suivant [KELLER 83].

Cette croissance radiale impose trois directions de référence (longitudinale, radiale et tangentielle) et ses trois plans associés (radial-tangentiel, longitudinal-tangentiel et longitudinal-radial).

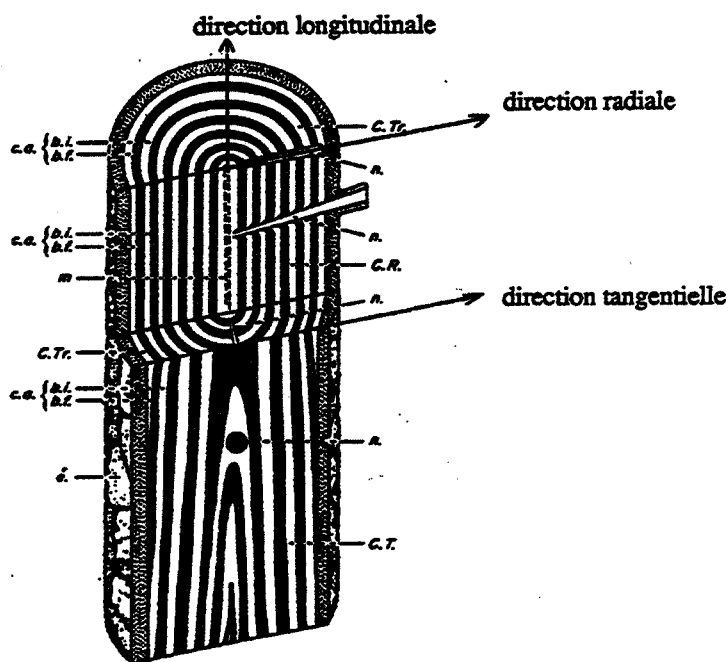


Illustration des plans de coupe

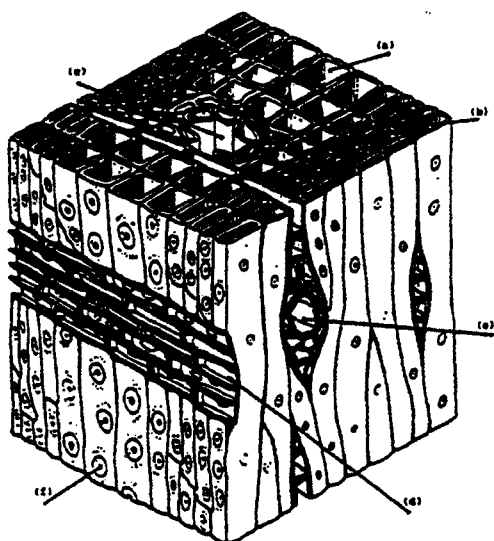
## 2 Anatomie microscopique

Les gymnospermes (résineux) ont une anatomie microscopique simple: 90 à 95% de la masse ligneuse est composée de trachéides, cellules longues et étroites aux extrémités fermées [FENGEL 73].

L'organisation cellulaire des angiospermes (feuillus) est plus complexe. On distingue divers types de cellules:

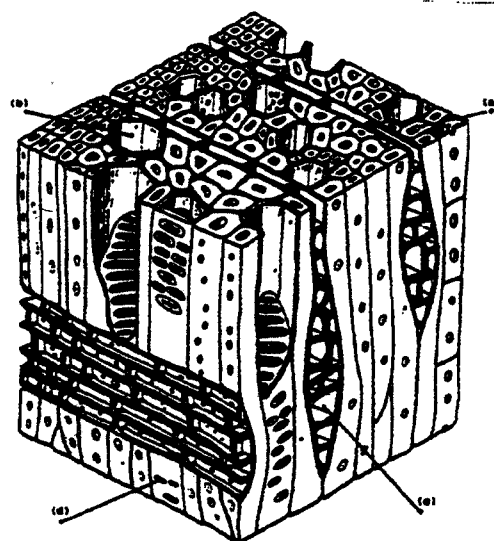
- les vaisseaux de forme longitudinale présentent un lumen important. Ils conduisent la sève.
- les fibres de forme longitudinale à parois épaisses assurent la tenue mécanique du bois.
- les parenchymes constituent les tissus de réserve (stockage de l'amidon).





Anatomie des résineux

- a - Trachéide (bois initial)
- b - Trachéide (bois final)
- c - Canal résinifère
- d - Rayon ligneux
- e - Rayon ligneux avec canal résinifère
- f - Ponctuation



Anatomie des feuillus

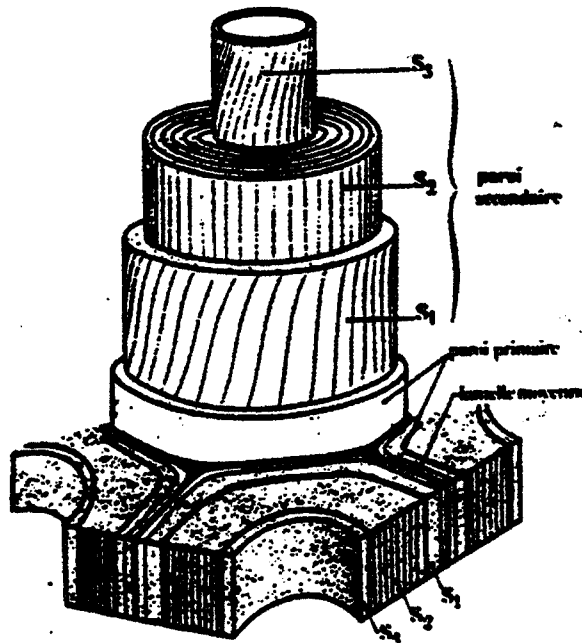
- a - Fibre
- b - Vaisseau
- c - Rayon
- d - Ponctuation

Chaque cellule est composée de couches concentriques dont la composition varie au cours du temps (processus de lignification).

Lorsque la jeune cellule se forme (trachéide ou fibre), elle est séparée de l'extérieur par une fine paroi appelée 'lamelle moyenne', à l'intérieur de laquelle se constitue la 'paroi primaire' (0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$ ) faite de microfibrilles désordonnées de cellulose. A l'intérieur de cette première structure s'organise la paroi secondaire où l'on distingue trois couches:

- La couche 'S1' (0,1 à 0,3  $\mu\text{m}$ ) est composée de microfibrilles formant un réseau régulier hélicoïdal à 45° par rapport à l'axe de la fibre.

- La paroi 'S2' est plus épaisse (1 à 5  $\mu\text{m}$ ). Les microfibrilles y sont orientées presque longitudinalement.
- Dans la paroi 'S3' (0,1  $\mu\text{m}$ ), les microfibrilles sont assemblées en hélice à faible pas.



Vue perspective d'une paroi

Les parois sont composées essentiellement de 3 polymères: la cellulose, les hémicelluloses et la lignine.

## **Annexe 2**

### **Couplage TG-DSC-IRTF**

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) est une technique de non équilibre calorimétrique. L'appareil utilisé est muni d'une thermobalance qui permet de suivre, tout au long de l'essai, la perte de masse de l'échantillon par thermogravimétrie (TG). Les gaz émis par l'échantillon sont entraînés vers un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

#### **1 Principe et description de la DSC**

Quand un matériau subit un changement physico-chimique, de la chaleur peut être absorbée ou dégagée. De tels processus peuvent être initiés simplement en augmentant la température du matériau.

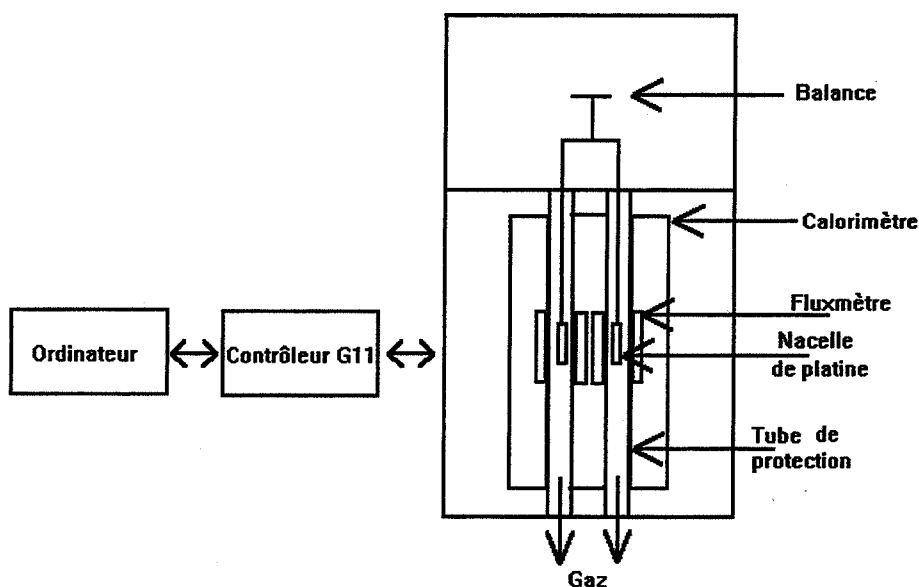
Les calorimètres différentiels à balayage sont conçus pour déterminer les enthalpies de ces processus en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon de ce matériau et une référence inerte à la même température. Cette température peut être réglée en programmation linéaire ou par paliers isothermes.

Contrairement à l'analyse thermique différentielle (ATD), la DSC est pourvue d'éléments chauffants spécifiques pour l'échantillon et la référence. Il est alors possible d'utiliser le principe de 'compensation de puissance'. Le système est divisé en deux boucles de contrôle. L'une sert au contrôle de la température qui augmente à une vitesse prédéterminée. La seconde boucle permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence (à cause d'une réaction exothermique ou endothermique dans l'échantillon), d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. Ainsi, la température de la tête de mesure de la référence s'ajuste de façon continue et automatique à

l'aide de la puissance de chauffe. Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence est enregistré.

L'appareil utilisé est un SETARAM TG-DSC 111 composé d'un calorimètre piloté par un contrôleur SETARAM G11. Pour une exploitation plus souple et plus rapide, le G11 est couplé à un micro-ordinateur.

La gamme de température s'étend de -123 à 827°C avec une précision de 0,1°C. La vitesse de chauffe peut varier de 0,01 à 99°C/min. Le signal calorimétrique a une précision de 1°C/g. La limite de détection est de 1,2  $\mu\text{cal/s}$  en isotherme et de 3,5  $\mu\text{cal/s}$  en programmation de température.



## 2 La thermogravimétrie

Une balance est couplée à l'appareil de DSC. Il s'agit d'une microbalance électronique B111 SETARAM à fléau articulé sur un ruban de torsion tendu entre 2 ressorts. Le fléau est maintenu à une position constante par un système optique (photocellules) à l'aide de solénoïdes (force électromagnétique). La variation de l'intensité du courant nécessaire au maintien en équilibre du fléau permet la mesure des variations de masse.

La balance, dont la gamme varie de 0,1 à 400 mg, détecte des variations de masse de 1  $\mu\text{g}$  (limite de détection).

### 3 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans l'infrarouge est une technique très utilisée aussi bien dans les laboratoires qu'en milieu industriel. Son développement a été fortement accéléré dans la décennie qui vient de s'achever grâce à la redécouverte d'une vieille technique qui a servi à Michelson à la fin du siècle dernier à raccorder le mètre-étalon du pavillon de Breteuil à une grandeur optique.

L'interféromètre à deux ondes de Michelson a été ressorti des placards grâce à l'outil informatique qui a apporté toute sa puissance dans le traitement du signal (transformée de Fourier) et accessoirement dans la manipulation des spectres.

Le principe de l'infrarouge est basé sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique (ou photons) du domaine de l'infrarouge; c'est-à-dire un rayonnement dont les longueurs d'onde sont comprises entre 1  $\mu\text{m}$  ( $10000\text{ cm}^{-1}$ ) et 50  $\mu\text{m}$  ( $200\text{ cm}^{-1}$ ) et la matière. Dans ce domaine de longueurs d'onde, et plus particulièrement dans l'IR moyen (2,5 à 50  $\mu\text{m}$ ), la matière sous toutes ses formes (gaz, liquide, solide) peut absorber le rayonnement. Ceci va permettre d'identifier les produits ou les fonctions chimiques. Pour identifier les composés ou les fonctions (groupes fonctionnels), il faut pouvoir mesurer l'absorption des photons en fonction de la longueur d'onde du rayonnement et ainsi pouvoir tracer le spectre d'absorption du composé.

En raison de la quantification des énergies, les absorptions ne se produisent qu'à des longueurs d'onde caractéristiques de ces composés ou groupements d'atomes. Ceci a fait dire que le spectre d'absorption dans l'IR moyen était une véritable "carte d'identité" ou "empreinte digitale" de ces composés ou groupements.

Avec la technique interférentielle, on applique aux éléments spectraux une modulation sinusoïdale de fréquence différente pour chacun des N éléments spectraux. Le récepteur reçoit

N signaux sinusoïdaux ayant tous une amplitude proportionnelle au flux lumineux qu'ils transportent. En faisant une analyse harmonique du signal reçu par le détecteur, on peut reconstituer la distribution d'intensités parmi les N éléments cherchés. Le but final est l'obtention du spectre, c'est-à-dire l'absorbance en fonction du nombre d'onde. L'appareil le plus utilisé est l'interféromètre de Michelson ou interféromètre à deux ondes qui permet cette modulation spectrale.

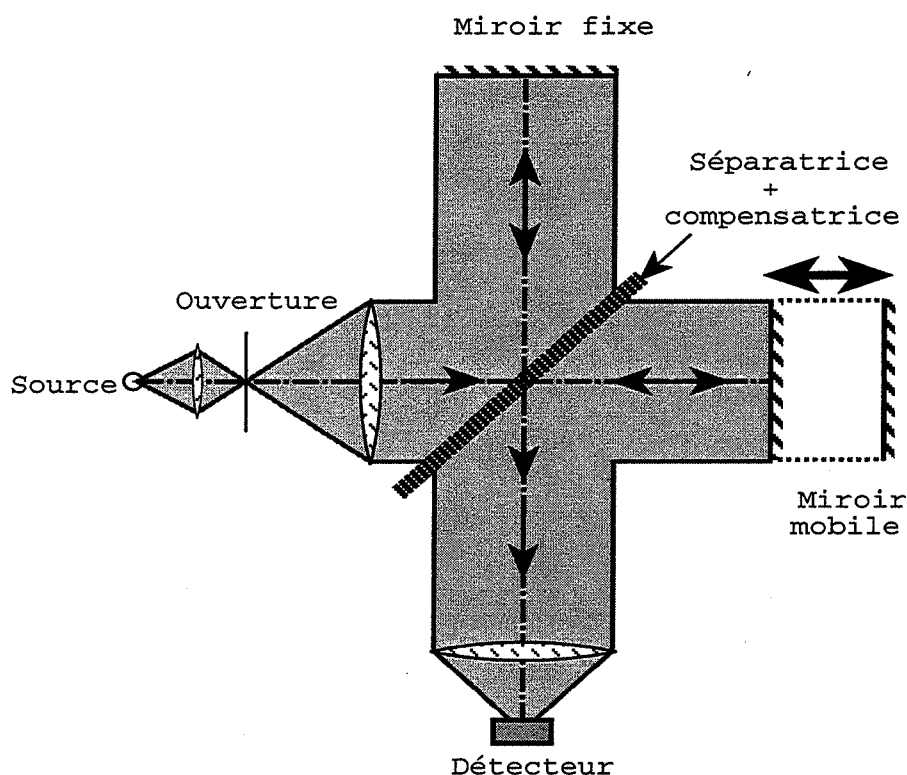
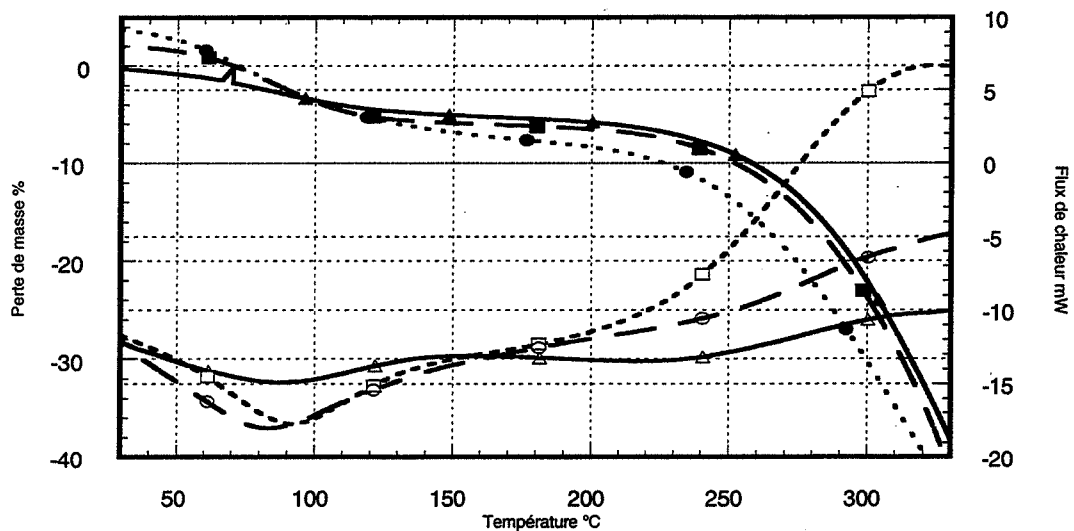


Schéma de principe de l'interféromètre à deux ondes de Michelson

Il faut calculer la transformée de Fourier de l'interférogramme pour obtenir la distribution spectrale de la source. L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF BIORAD GC/G-32 qui couvre la gamme  $4000$  à  $680\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres sont stockés en mémoire toutes les 4 secondes. L'exploitation informatique se fait sous système UNIX. La résolution est de  $8\text{ cm}^{-1}$ .

## 4 Courbes TG-DSC

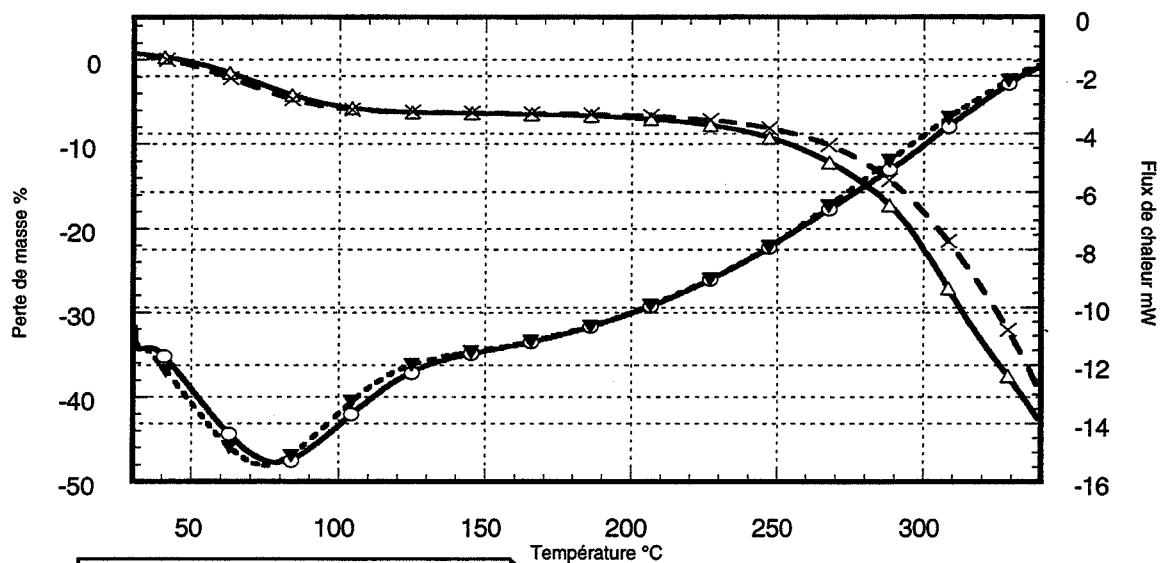
Comportement thermique du coeur et de l'aubier pour le pin sylvestre



—△— Flux de chaleur coeur sans resines  
 - - □ - - Flux de chaleur aubier  
 - ● - Flux de chaleur coeur

—△— Perte de masse coeur sans resines  
 - ■ - Perte de masse aubier  
 - ● - Perte de masse coeur

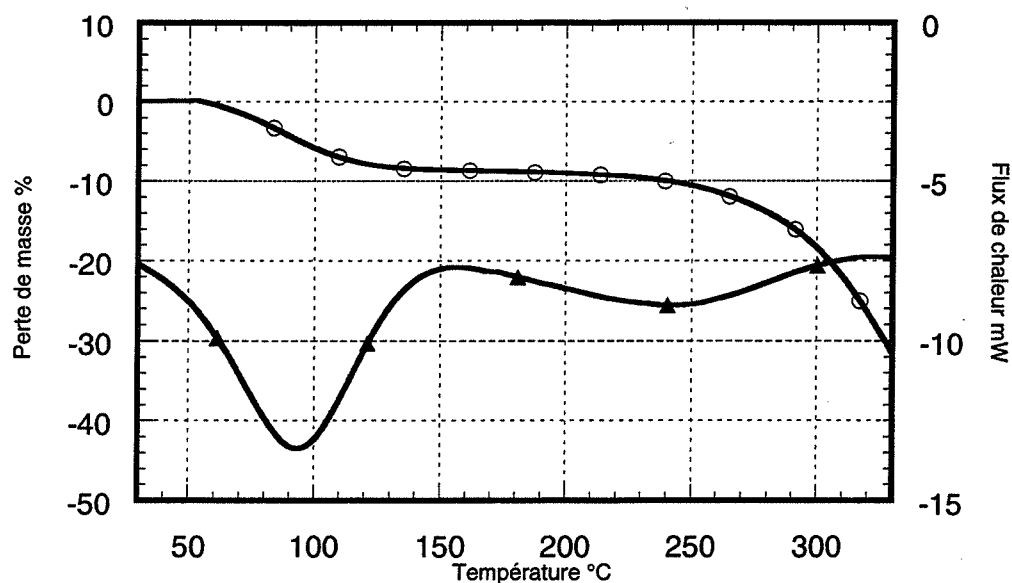
Comportement thermique du coeur et de l'aubier pour le pin maritime



—△— Perte de masse coeur  
 - × - Perte de masse aubier

—○— Flux de chaleur coeur  
 - ▽ - Flux de chaleur aubier

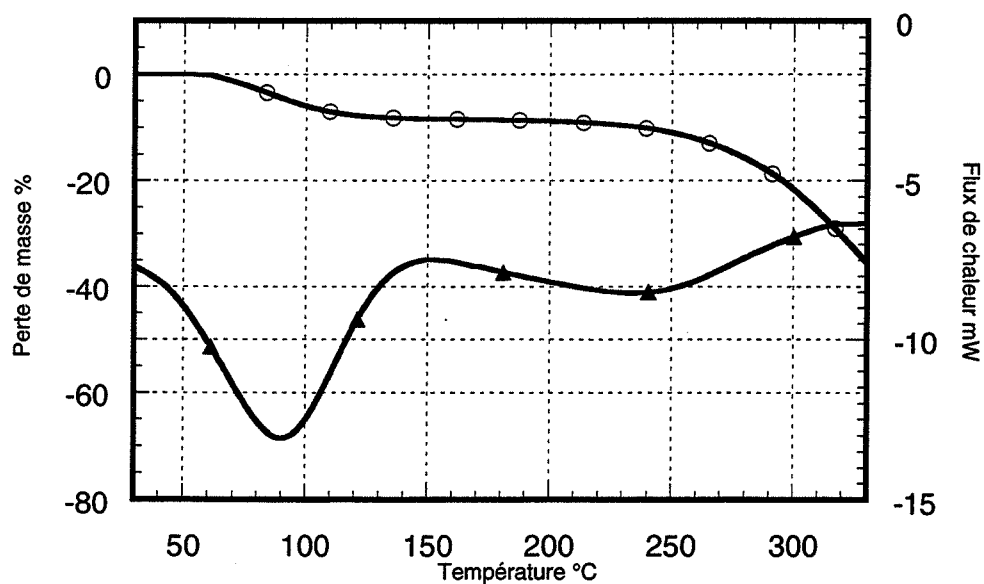
### Comportement thermique du Douglas



—○— Perte de masse %

—▲— Flux de chaleur mW

### Comportement thermique de l'epicea

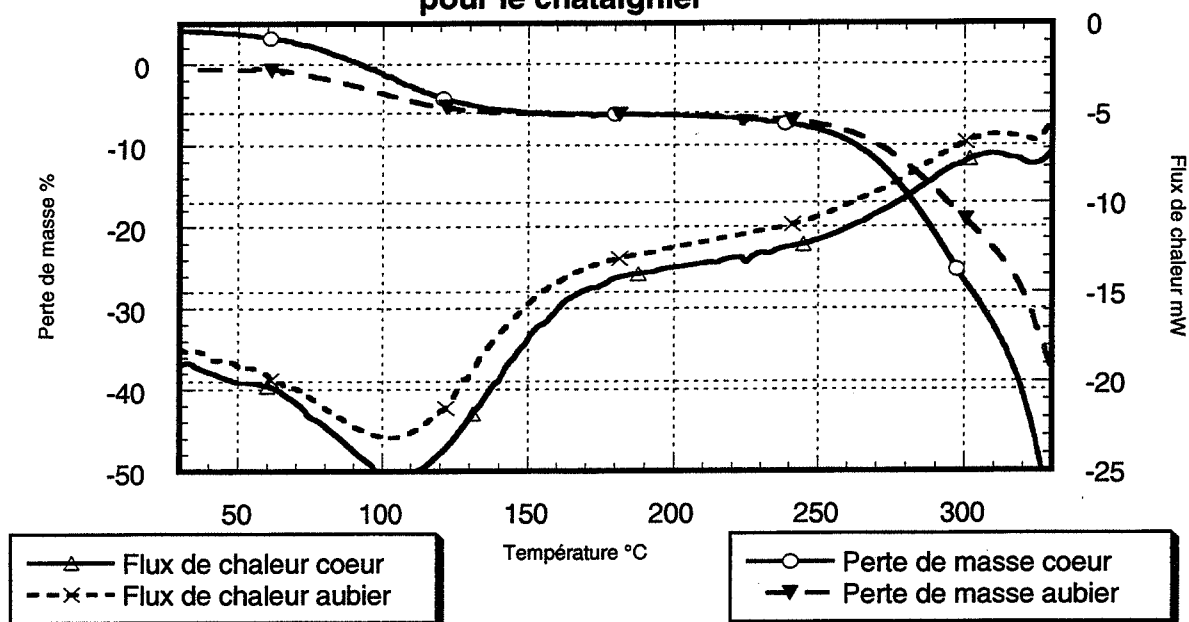


—○— Perte de masse %

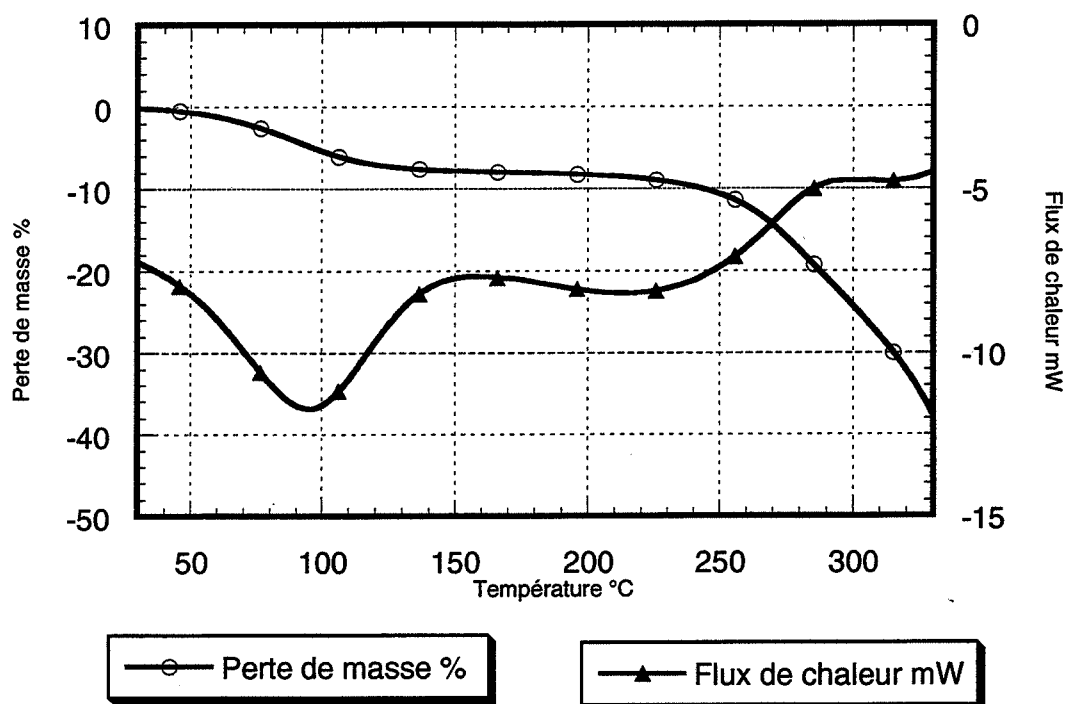
—▲— Flux de chaleur mW



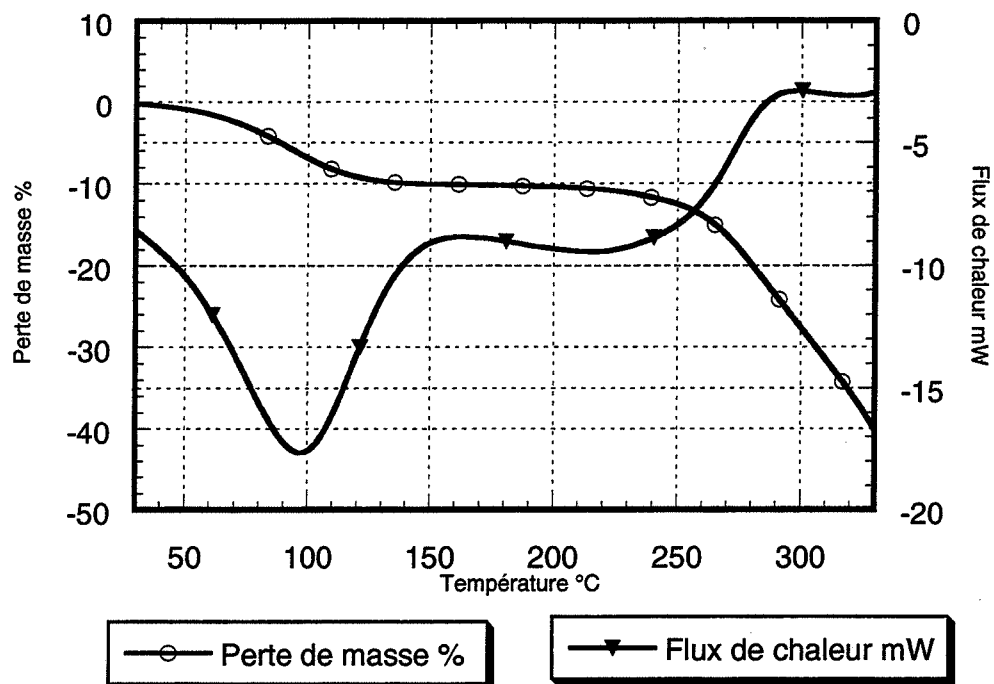
### Comportement thermique du coeur et de l'aubier pour le chataignier



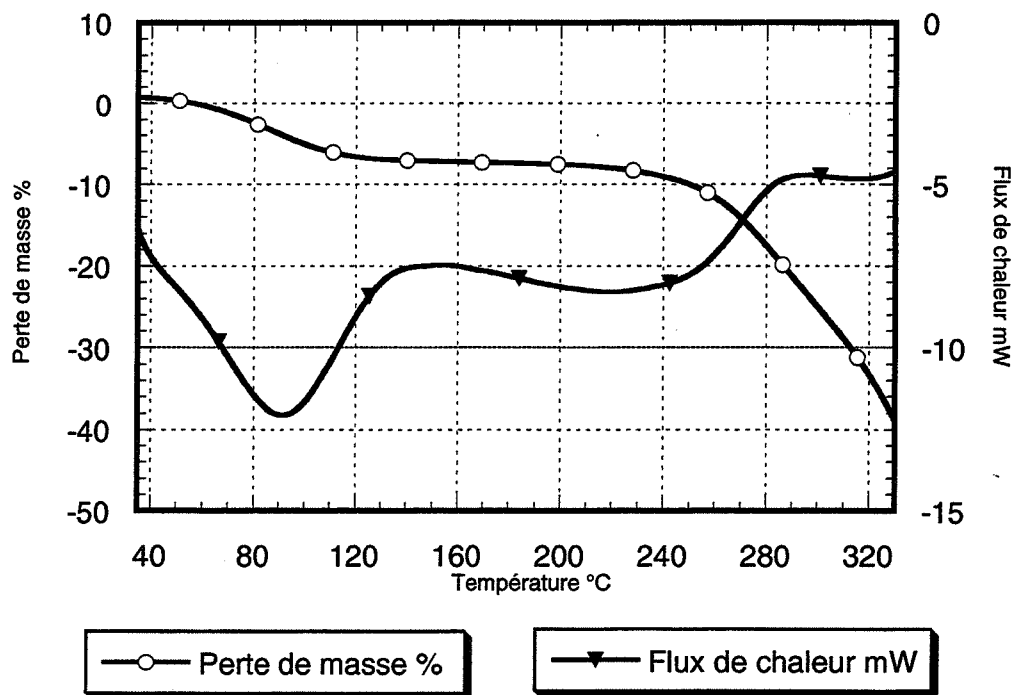
### Comportement thermique du peuplier

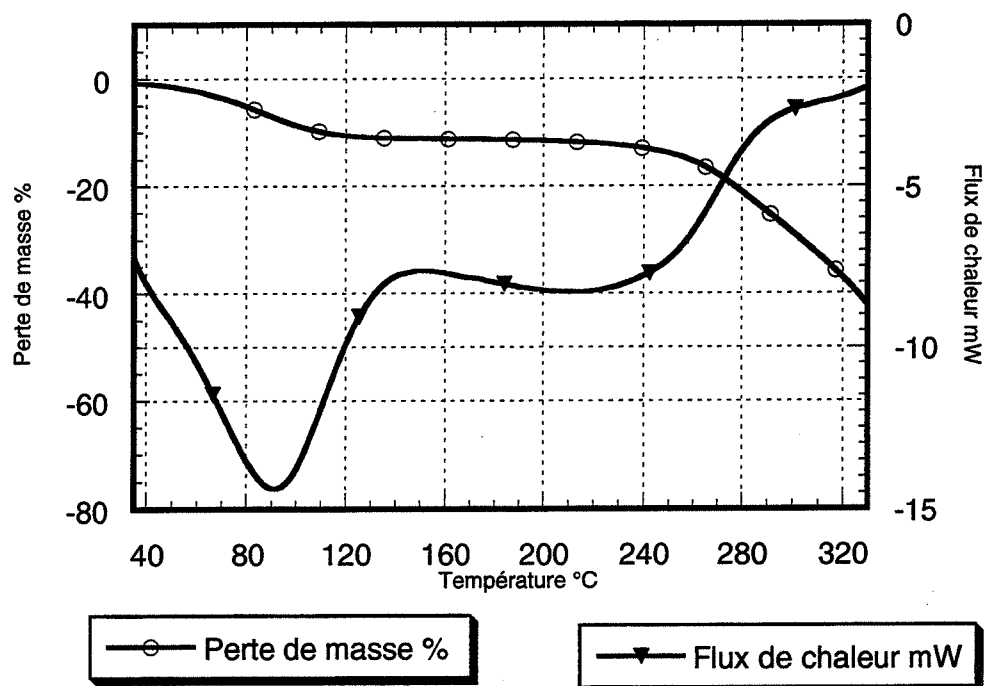
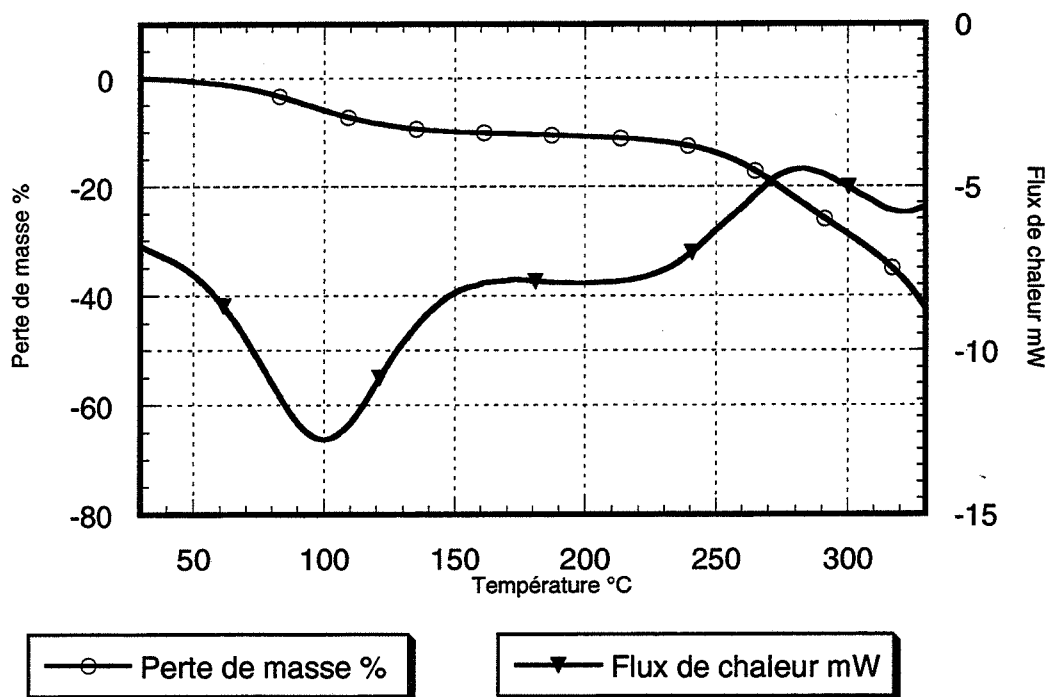


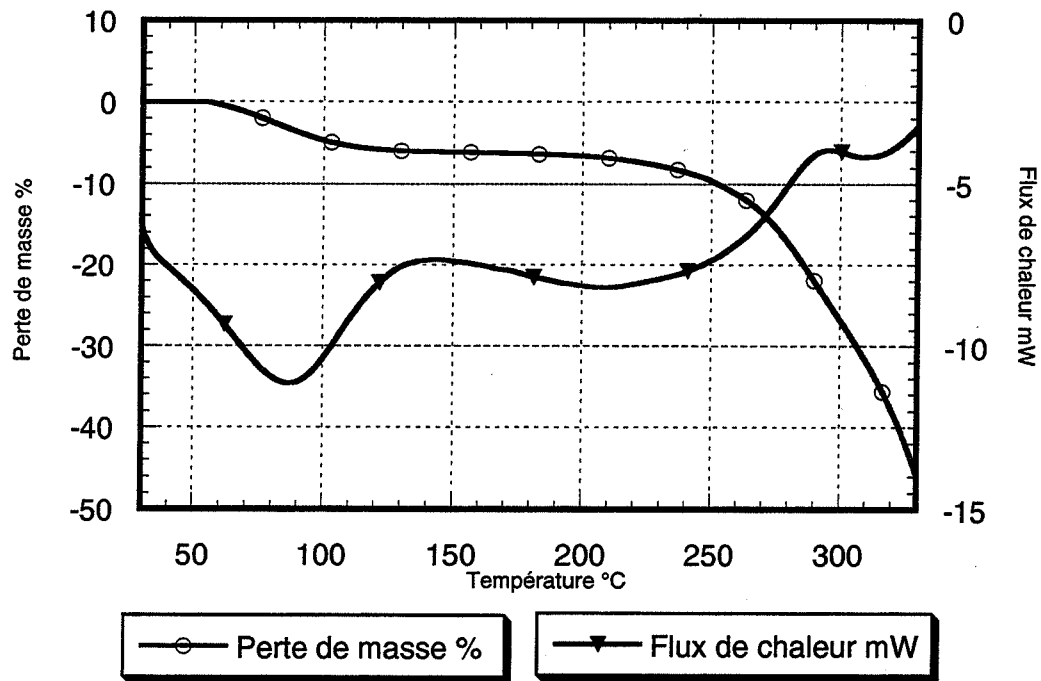
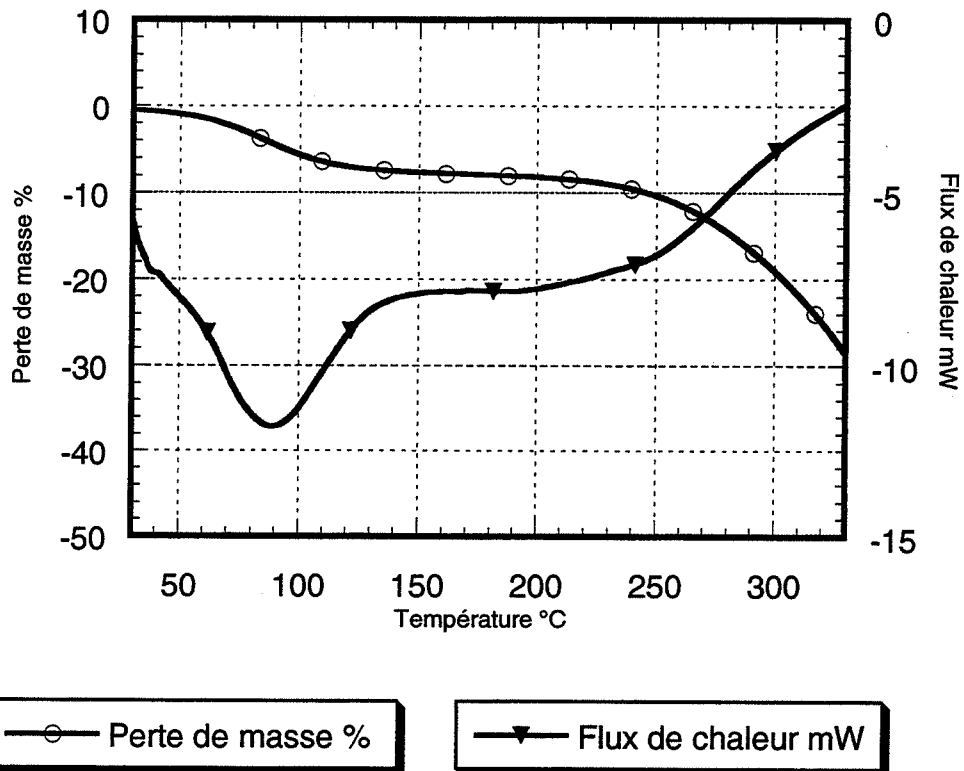
### Comportement thermique du hêtre



### Comportement thermique du charme

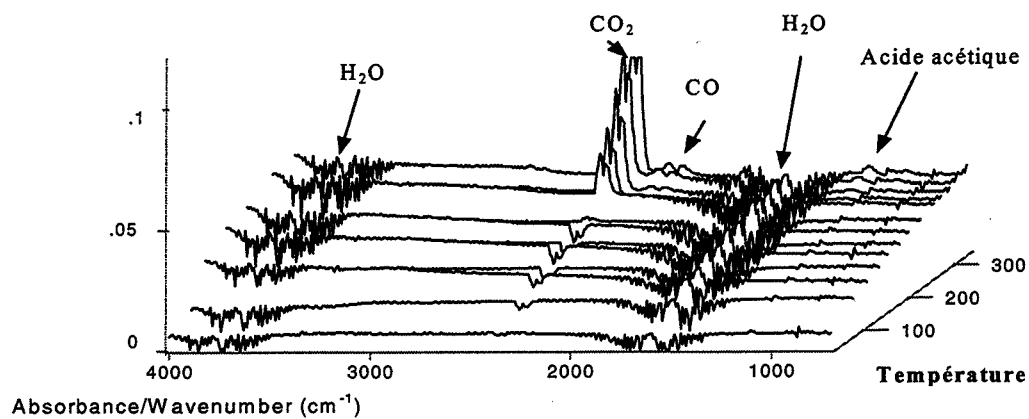


**Comportement thermique du frene****Comportement thermique du chene**

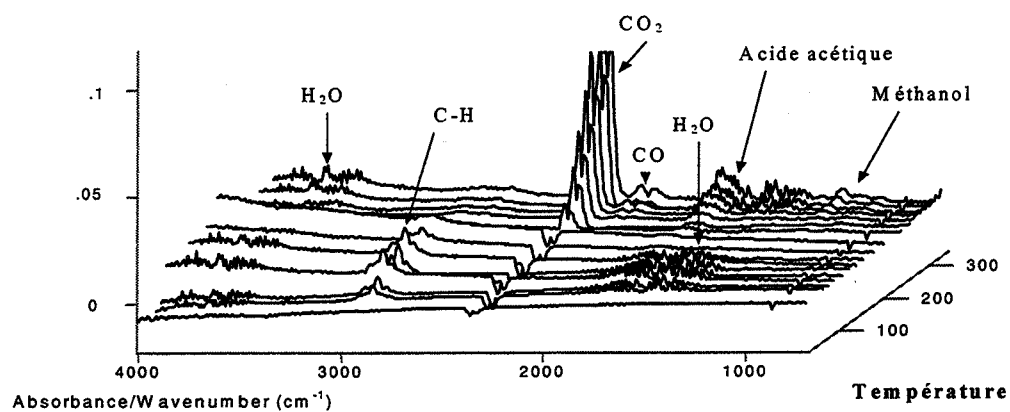
**Comportement thermique du Balsa****Comportement thermique de l'ebene**

## 5 Spectres infrarouges

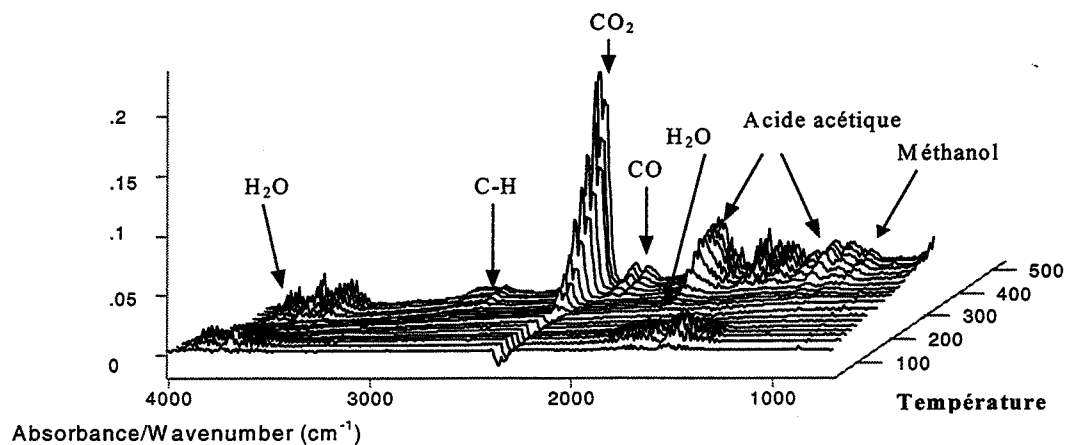
Aubier du pin sylvestre



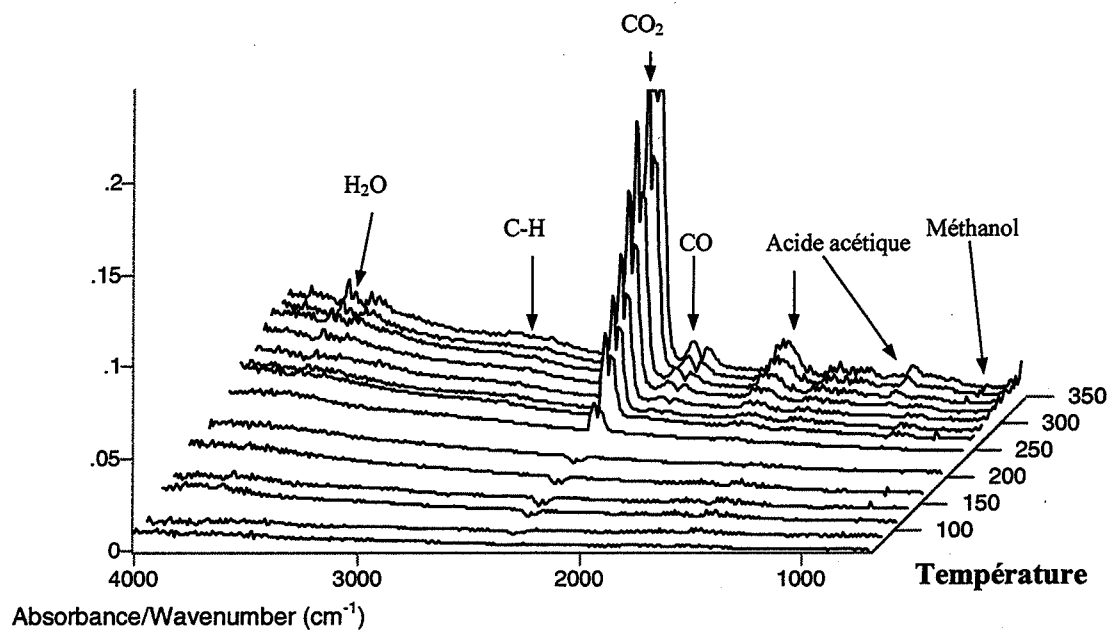
Bois de cœur du pin sylvestre



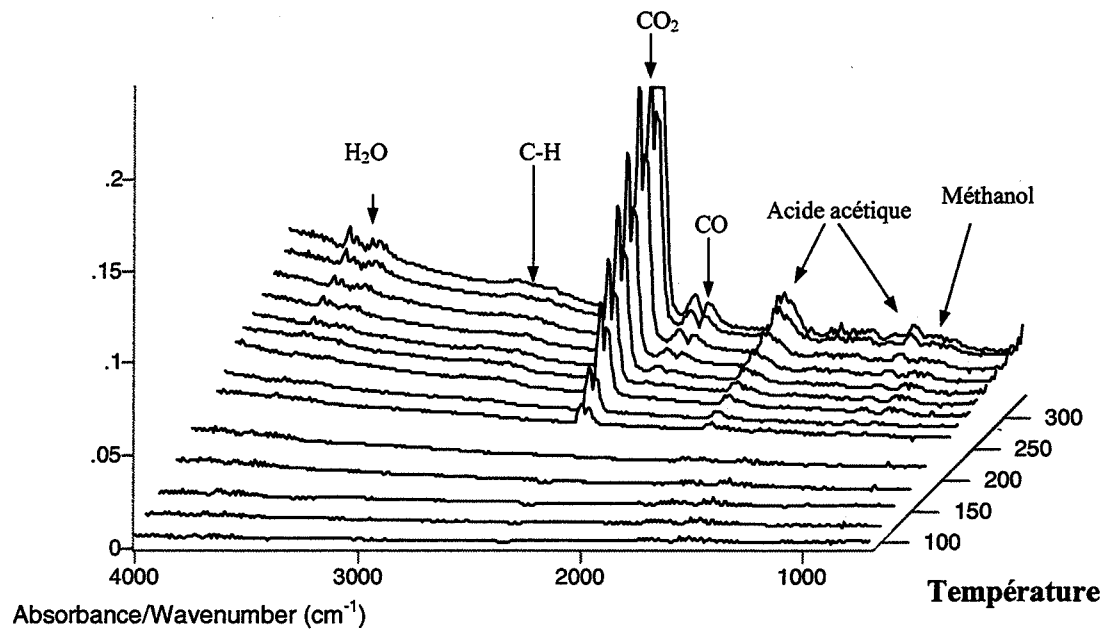
Pin maritime



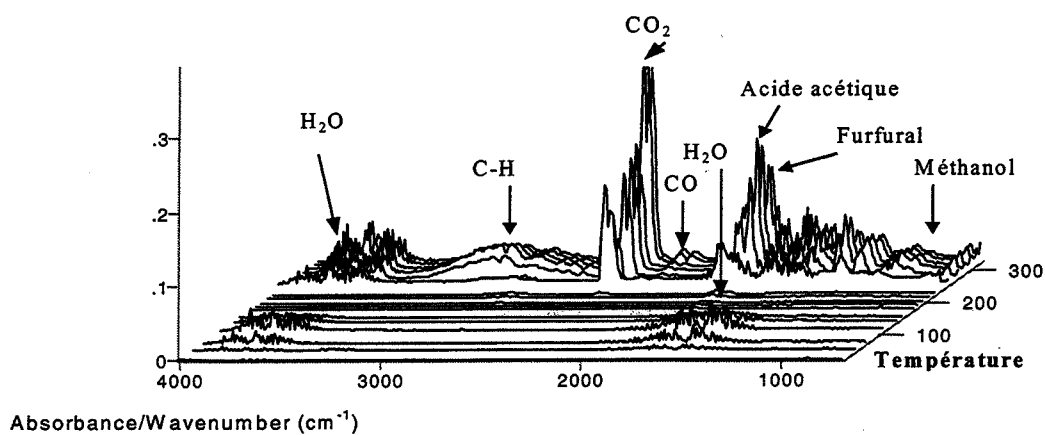
## Douglas



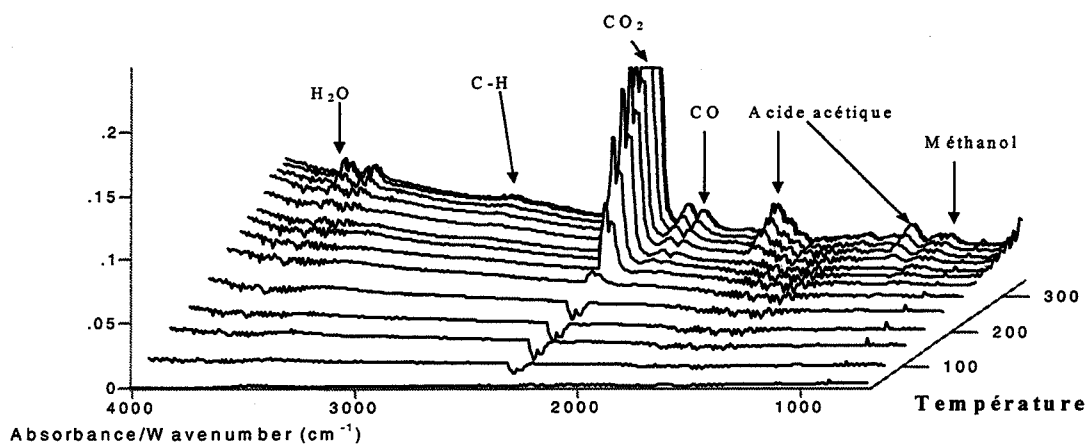
## Epicéa



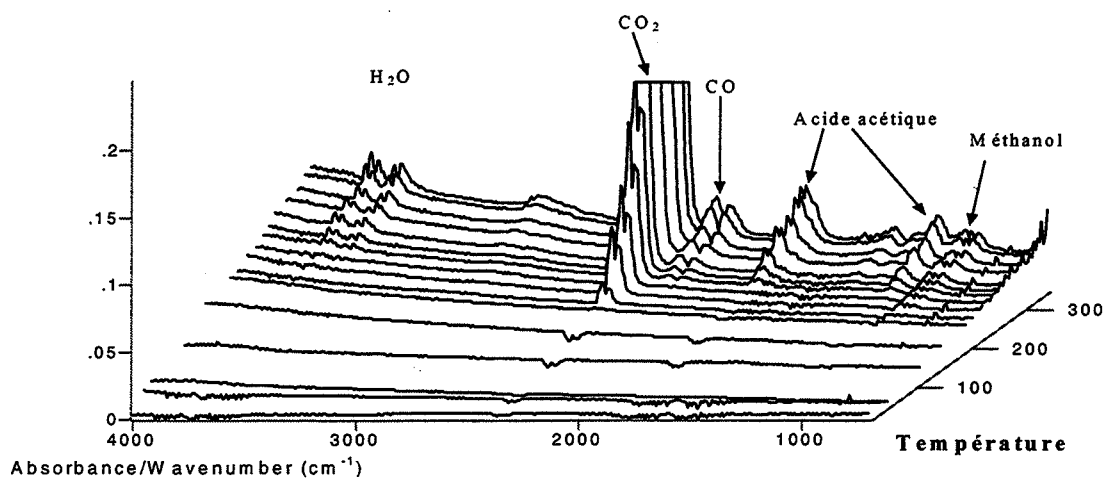
## Châtaignier

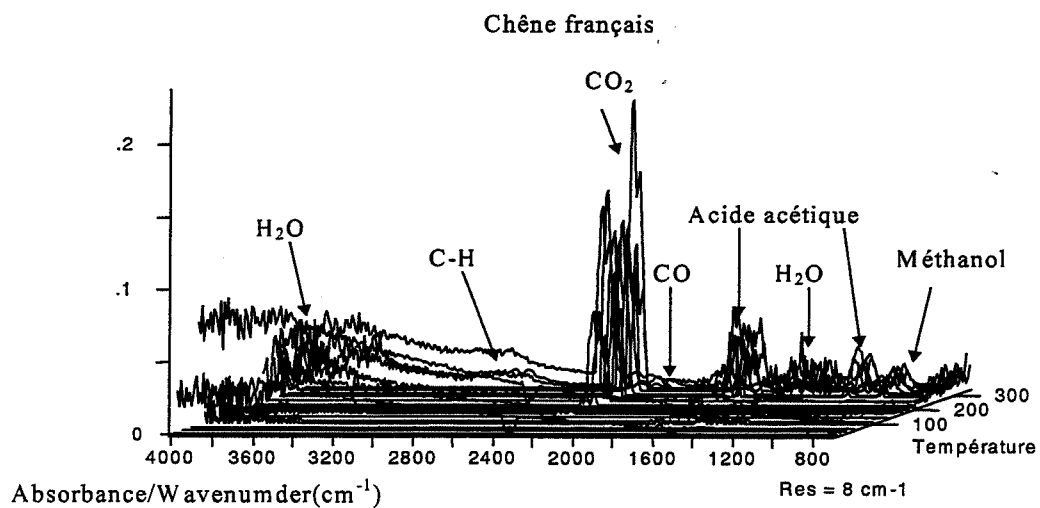
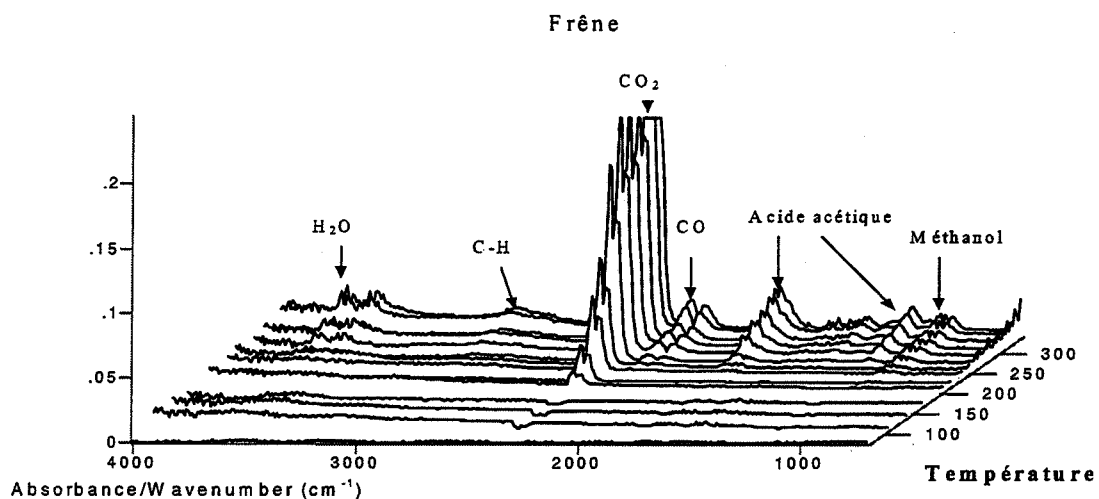
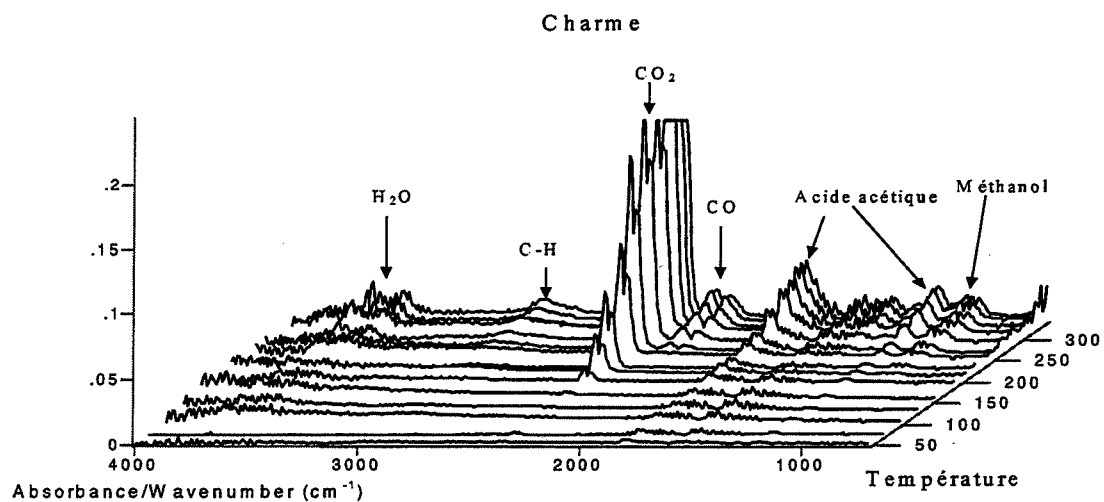


## Peuplier

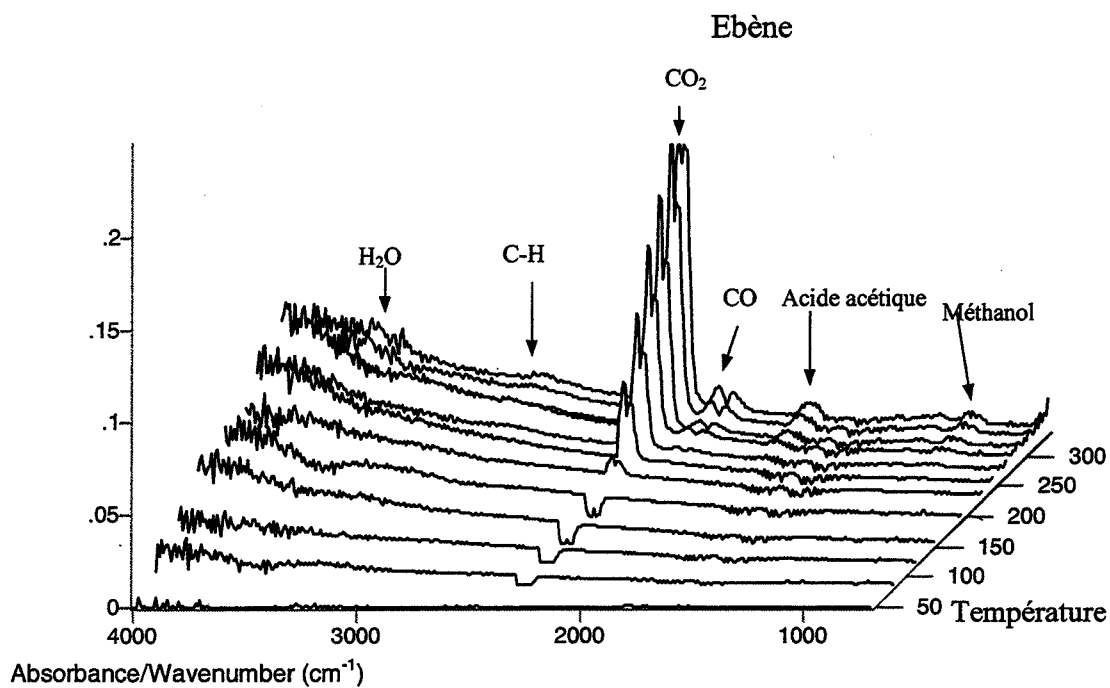
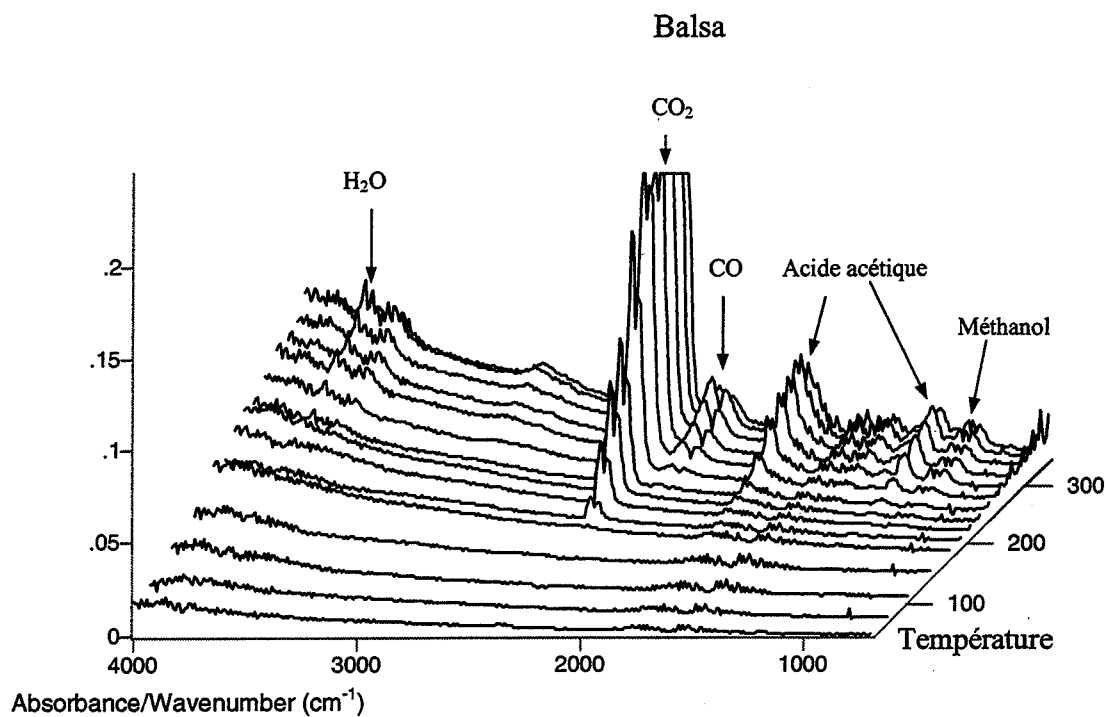


## Hêtre









## Annexe 3

### Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode très efficace de séparation de mélanges complexes dans les domaines les plus divers. Cette séparation permet à la fois une analyse qualitative (reconnaissance des composants du mélange) et quantitative (obtention de la composition du mélange). C'est de plus une méthode très fiable présentant de bonnes performances métrologiques (justesse et répétabilité). Elle peut réaliser des analyses au niveau du pourcentage ou de traces, être couplée à d'autres techniques comme la spectrométrie de masse ou la spectrométrie infrarouge ; ceci afin d'augmenter son potentiel de reconnaissance des composés. Les temps d'analyse sont raisonnables et les quantités d'échantillon très réduites (mg ou  $\mu$ l).

Les jus de pyrolyse sont analysés tels quels.

Conditions d'analyse:

- Chromatographe: HP 5890
- Détecteurs: TCD 150mA ou FID
- Colonne: Supelcowax 10 (15 m, diamètre 0,53mm, épaisseur du film 1 $\mu$ m)
- Gaz porteur: Hélium
- Débit total: 25 ml/min
- Split: 1/40
- Pression d'entrée: 50kPa

- Programmation de température:
  - isotherme à 50°C pendant 20 min
  - de 50 à 240°C à raison de 10°C/min
  - isotherme à 240°C pendant 10 min
  
- Injection:
  - 2 µl
  
- Température de l'injecteur: 150°C
  
- Température du détecteur: TCD et FID à 250°C
  
- Détecteur TCD
  - Gaz auxiliaire (He): 30 ml/min
  - Gaz de référence (He): 45 ml/min

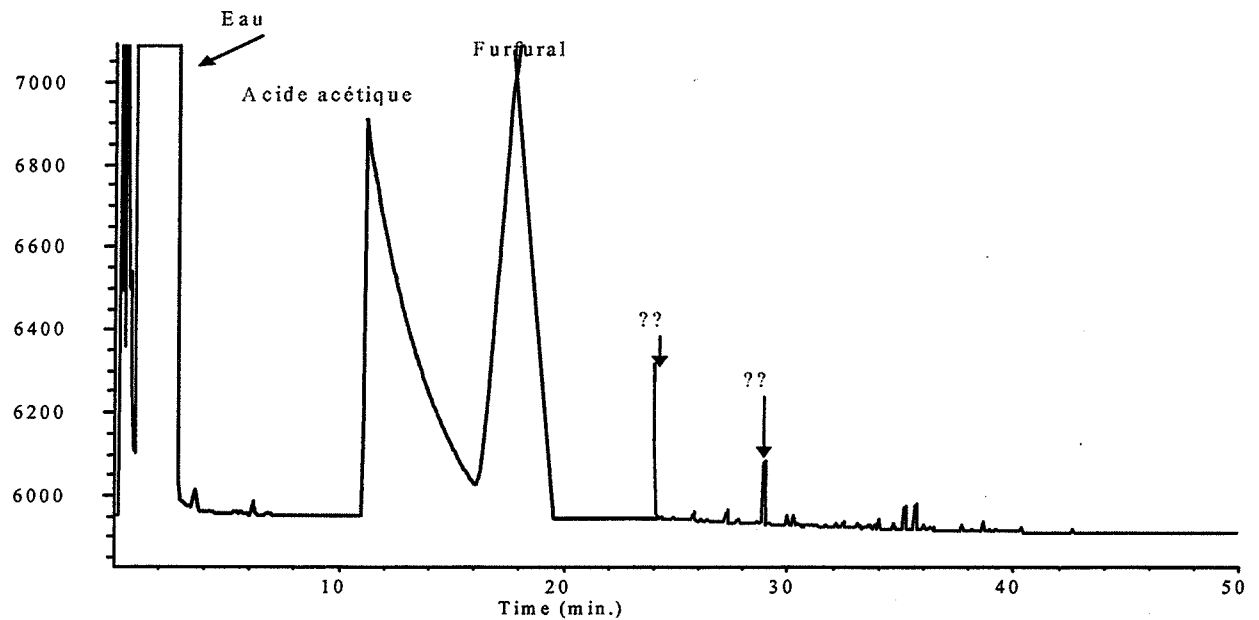
Lors de mesures quantitatives, l'étalonnage est effectué en début de semaine pour l'ensemble des produits. Les jus de pyrolyse sont stockés au réfrigérateur.

Les jus de pyrolyse sont soumis à un seul détecteur par injection. Le détecteur TCD (catharomètre) est utilisé pour le dosage de l'eau et du méthanol. Le détecteur FID, beaucoup plus sensible, est utilisé pour le dosage des terpènes et des autres produits organiques (acide acétique, furfural ...). Un couplage CPG-MS est utilisé lors de l'identification des composés présents dans les jus de pyrolyse (chromatographe SHIMIDZU QP5000, impact électronique 70eV). Ensuite, un étalonnage volumétrique (à l'aide des produits purs) permet un dosage quantitatif.

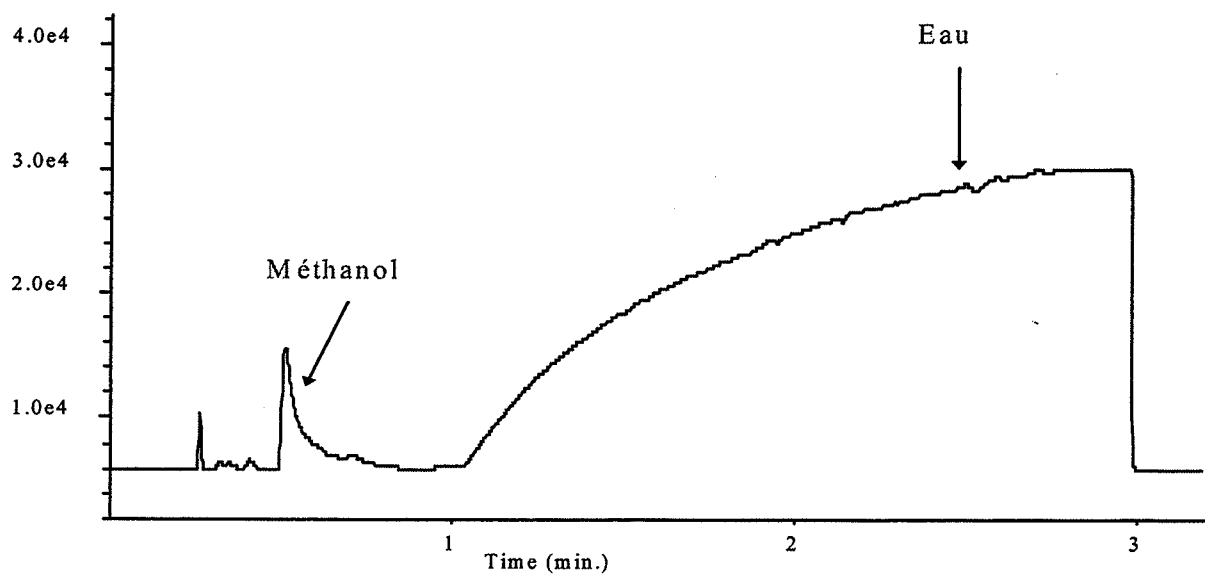
Une dilution dans de l'acétone est nécessaire lors de l'utilisation du détecteur FID (problème de saturation du détecteur). Seule la mesure du taux de méthanol (dont le pic se

retrouve dans la traînée du solvant) est perturbée. La mesure du taux de méthanol se fait donc par TCD.

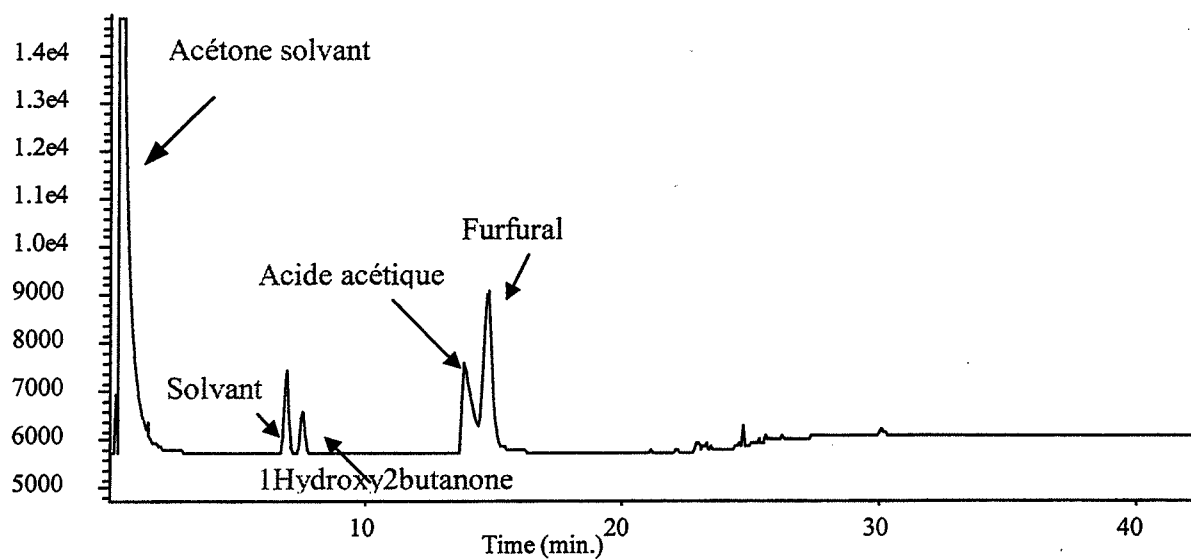
### Chromatogrammes des jus pyroligneux



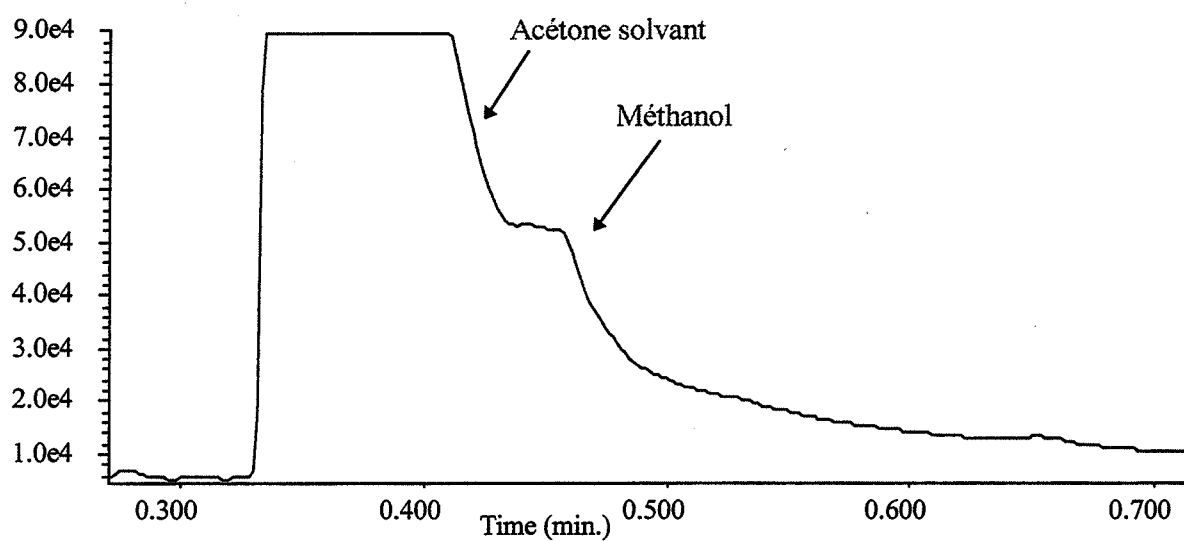
Chromatogramme type obtenu par TCD (phase aqueuse)



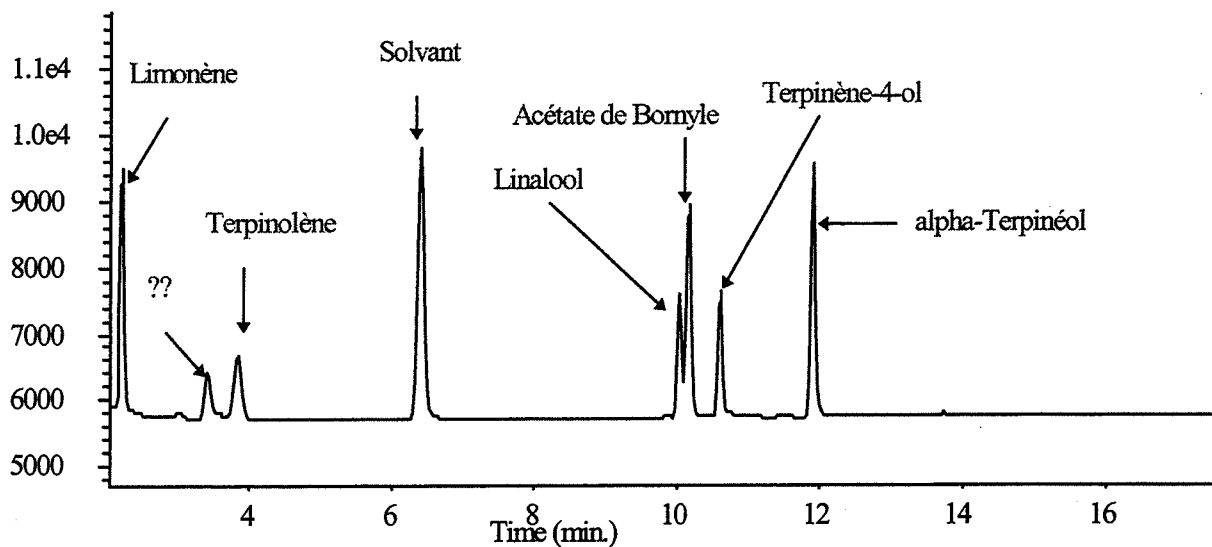
Chromatogramme type des produits légers par TCD (phase aqueuse)



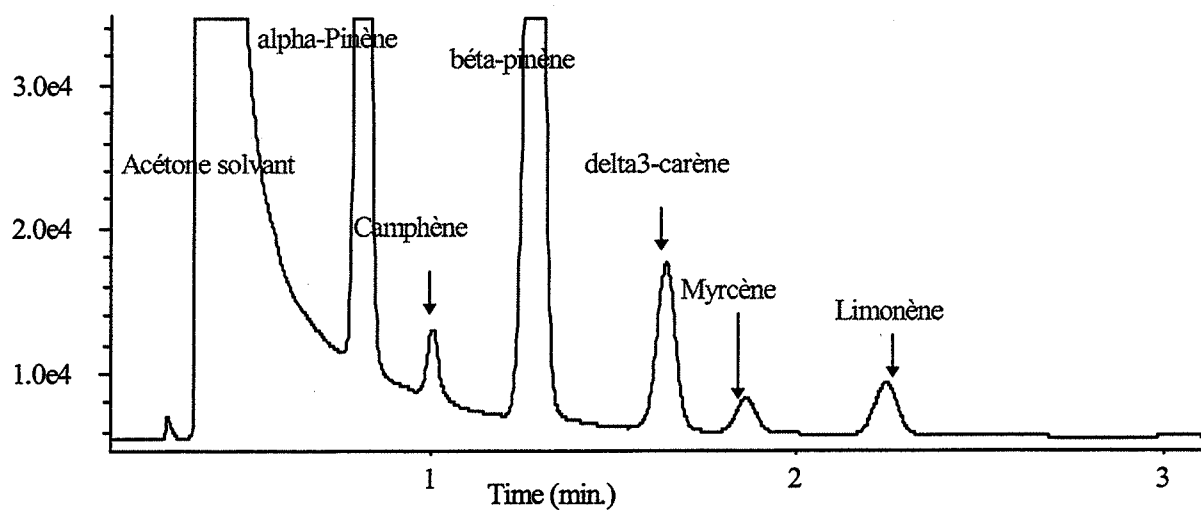
Chromatogramme type obtenu par FID (phase aqueuse)



Chromatogramme type des produits légers obtenu par FID (phase aqueuse)



Chromatogramme type des produits obtenu par FID (phase organique)



Chromatogramme type des produits légers obtenu par FID (phase organique)

## **Annexe 4**

### **Essai mécanique de rupture à la flexion**

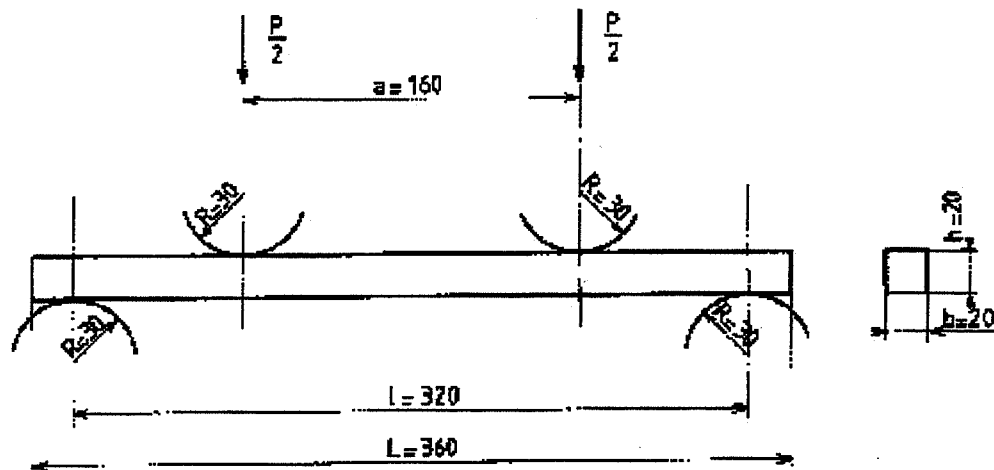
Les essais sont effectués suivant la norme B 51-324 (équivalente à la norme ISO 3133-1975). Il s'agit de la détermination de la charge maximale amenant la rupture de l'éprouvette en  $1,5 \pm 0,5$  minutes à partir du début de l'application de la charge et du calcul de la contrainte correspondant à cette charge.

#### **1 Préparation des éprouvettes**

Les éprouvettes sont des prismes droits de section carrée de 20mm de côté, et de longueur, parallèle au fil du bois, 300 à 380mm. La préparation et la mesure de l'humidité du bois doivent être conformes aux spécifications des normes ISO 3129 et ISO 3130. Les dimensions transversales des éprouvettes seront déterminées avec une précision de 0,1mm.

#### **2 Appareillage**

La machine d'essai permet une lecture de la charge à 1% près. Le dispositif assure la flexion de l'éprouvette par application de la charge à sa surface latérale, à mi-distance des centres des appuis. Le rayon de courbure des supports et du couteau de charge doit être de 30mm.



### 3 Mode opératoire

Mesurer, à 0,1 mm près, à mi-longueur de l'éprouvette, la largeur dans le sens radial et la hauteur dans le sens tangentiel.

Essayer les éprouvettes, le rapport de la distance entre les centres des appuis du dispositif à la hauteur de l'éprouvette étant de 12 à 16. Appliquer l'effort de flexion sur la surface radiale de l'éprouvette (flexion tangentielle) à mi-distance des appuis.

La charge doit être appliquée de manière continue à vitesse constante. La vitesse d'essai doit amener la rupture de l'éprouvette en  $1,5 \pm 0,5$  minutes à partir du début de l'application de la charge. Effectuer la lecture de la charge maximale  $P_{\max}$  avec une précision de 1%.

L'essai terminé, déterminer, si nécessaire, l'humidité des éprouvettes conformément à la norme ISO 3130. Prélever, comme échantillon pour la détermination de l'humidité, un fragment de l'éprouvette de  $25 \pm 5$  mm de longueur, découpé au voisinage du point de rupture. Pour la détermination de l'humidité moyenne des éprouvettes, il est admis de n'utiliser qu'une partie d'entre-elles.

### 4 Calcul et expression des résultats

La résistance à la flexion statique,  $\sigma_{bW}$ , pour l'humidité  $W$  au moment de l'essai, est donnée, en mégapascals, par la formule



$$\sigma_{bW} = \frac{3P_{\max} l}{2bh^2}$$

- où  $P_{\max}$  est la charge à la rupture, en newtons;  
 $l$  est la distance entre les centres d'appuis, en millimètres;  
 $b$  est la largeur de l'éprouvette, en millimètres;  
 $h$  est la hauteur de l'éprouvette en millimètres.

Exprimer le résultat avec une précision de 1 MPa. Si nécessaire, ramener la résistance à la flexion statique,  $\sigma_{bW}$ , à l'humidité de 12 %, à 1 MPa près, à l'aide de la formule

$$\sigma_{b12} = \sigma_{bW} [1 + \alpha (W - 12)]$$

où  $\alpha$  est le coefficient de correction de l'humidité, dont les valeurs sont à prendre dans les normes nationales;

$W$  est l'humidité du bois calculée conformément à la norme ISO 3130.

Le module d'élasticité en flexion statique,  $E_w$ , n'est pas obtenu suivant la norme ISO 3349-1975. Cependant, une estimation peut en être faite, en giga pascals, par la formule

$$E_w = \frac{3Pl^3}{64bh^3 f}$$

- où  $P$  est la charge maximale, en newtons, dans la zone élastique de l'essai;  
 $l$  est la distance entre les appuis, en centimètres;  
 $b$  et  $h$  sont les dimensions en millimètres, de la section transversale de l'échantillon, dans le sens radial et tangentiel respectivement;  
 $f$  est la flèche, en millimètres, de l'éprouvette correspondant à la charge  $P$ .

Si nécessaire, ramener le module d'élasticité,  $E_w$ , à l'humidité de 12 %, à 0,1 GPa près, à l'aide de la formule valable pour l'humidité de  $12 \pm 3$  %:

$$E_{12} = \frac{E_w}{1 - \alpha(W - 12)}$$

où  $\alpha$  est le coefficient de correction de l'humidité, dont les valeurs sont à prendre dans les normes nationales;

W est l'humidité du bois calculée conformément à la norme ISO 3130.

## Annexe 5

### Mesures de reprise d'humidité

Les échantillons utilisés sont des cubes de 20mm×20mm×20mm. Ils sont conditionnés jusqu'à stabilisation de masse dans une enceinte climatique (25°C, 75% d'humidité). Les échantillons sont ensuite soumis au vide (0,1 mm Hg) puis immergés (toujours sous vide). Le gonflement maximal est finalement obtenu par immersion dans un bac d'eau jusqu'à poids constant. Ayant atteint leur humidité maximale, les échantillons sont ensuite séchés à l'air (atmosphère ambiante).

La mesure régulière de leur poids et de leurs cotes (3 mesures par face) permet de suivre l'évolution de la rétractabilité en fonction de l'humidité et du temps. Lorsqu'un poids et un volume constant sont atteints, les échantillons sont séchés à l'étuve (105°C) jusqu'à obtention de la masse et du volume anhydres.

Ces mesures permettent le calcul du coefficient de stabilisation dimensionnelle conventionnel (ASE - antistwelling efficiency):

$$S(\%) = 100 \times \frac{V_s - V_0}{V_0}$$

où S est le coefficient volumique total de rétractabilité;

$V_s$  est le volume de l'échantillon saturé d'eau;

$V_0$  est le volume de l'échantillon à l'état anhydre.

Les profils des courbes de la rétractabilité en fonction de l'humidité permettent une estimation du point de saturation des fibres ainsi que le calcul du coefficient de rétractabilité  $C_R$  (tous deux définis lors de la première partie).

## Annexe 6

### Mesures de biodégradabilité

La méthode utilisée est fondée sur la norme française NF EN 113.

#### 1 Matériel opératoire

##### 1-1 Matériel biologique

Les champignons utilisés font partie des champignons obligatoires demandés par la norme NF EN 113. Ils sont fournis par Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH (noté DSM):

- *Coniophora puteana* FPRL 11 R, souche DSM n° 3085
- *Gloeophyllum trabeum* FPRL 108 N, souche DSM n° 3087
- *poria placenta* FPRL 280, souche DSM n° 3088
- *Trametes versicolor* FPRL 28 G, souche DSM n° 3086

En plus, nous avons testé:

- *Phanerochaete chrysosporium* ATCC 32629, souche DSM n° 1547; ATCC 34541, souche DSM n° 1556; ATCC 24725, souche DSM n° 6909.

##### 1-2 Produits et réactifs

###### 1-2-1 Milieu de culture

Le milieu de culture est le milieu n° 90 'Malt extract peptone agar' recommandé par DSM:

- extrait de malt: 30g
- peptone papaïque de soja: 3g
- agar: 15g

- eau ultrapure: 1000ml.

Le pH est ajusté à 5,6. Ce milieu est introduit dans chaque boîte de culture de façon à obtenir une épaisseur de 3 à 4 mm. L'ensemble est stérilisé à 125°C pendant 20 minutes.

### 1-2-2 Solvant et diluant

Eau ultrapure Milli-Q de résistivité  $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ , exempte de particules supérieures à 0,22 micron (système de production Millipore).

## 1-3 Appareillage

- Enceinte de conditionnement et d'essai, bien aérée, réglée à l'atmosphère de  $22\pm 1^\circ\text{C}$  et  $70\pm 5\%$  d'humidité relative.
- Etuve de dessiccation réglée à  $101\pm 2^\circ\text{C}$ .
- Boîte de culture Civabox (produit prolabo n° 54500), en polypropylène transparent, autoclavable jusqu'à 2 bars,  $133^\circ\text{C}$ , de dimensions: extérieures  $101\times 101\times 96\text{mm}$ , intérieures  $89\times 89\times 93\text{mm}$ , de surface utile  $79,2\text{cm}^2$ , de volume utile  $736\text{cm}^3$ . Le couvercle est étanche. Sa partie centrale est percée d'un orifice circulaire d'environ 20mm de diamètre, lui-même obturé à l'aide d'un tampon de coton.
- Supports d'éprouvettes en verre. Ces supports sont destinés à éviter le contact direct des éprouvettes avec le milieu de culture, sans les éloigner de plus de 3mm.
- Autoclave qui assure une stérilisation à la vapeur d'eau à  $125^\circ\text{C}$  sous une pression de 1,3 bar.
- Matériel courant de laboratoire comprenant notamment un dessicateur garni d'un déshydratant efficace (gel de silice) et une balance de précision.

## 2 Eprouvettes

### 2-1 Espèces de bois

Les espèces de référence sont le pin sylvestre en tant que représentant des bois résineux et le hêtre en tant que représentant des bois feuillus.

## **2-2 Qualité du bois**

Le bois est sain, droit de fil et sans noeuds. Il n'a pas flotté, n'a pas été conservé dans l'eau, n'a pas subi de séchage à une température supérieure à 60°C. Le bois qualifié de naturel n'a pas subi de traitement.

## **2-3 Prélèvement des éprouvettes**

Les éprouvettes sont découpées dans des lattes rabotées d'une section de 25mm×15mm (dimensions 50mm×25mm×15mm à 12% d'humidité) dans lesquelles l'orientation des cernes d'accroissement est indifférente, à l'exception des orientations entièrement tangentiels sur les grandes faces qui ne sont pas acceptées. Les faces longitudinales sont parallèles au fil du bois. Les sections transversales présentent une découpe nette et ont des arêtes vives.

## **2-4 Nombre et répartition des éprouvettes**

Les éprouvettes se répartissent en:

- $e_1$ : éprouvettes traitées: ce sont des éprouvettes rétifées et soumises à l'attaque des champignons lignivores. 10 éprouvettes sont utilisées pour chaque traitement et pour chaque champignon.

- $e_2$ : éprouvettes non traitées

- $e_{2-1}$ : éprouvettes témoins: ce sont les éprouvettes non traitées en nombre égal à celui des éprouvettes traitées  $e_1$ . Elles sont placées dans les boîtes de culture différentes de celles des éprouvettes traitées et sont soumises à l'attaque des champignons lignivores.

- $e_{2-2}$ : éprouvettes de contrôle de virulence des champignons utilisés: ces éprouvettes non traitées, au nombre de 10 pour chaque champignon, sont soumises à l'attaque des champignons lignivores.

- $e_3$ : éprouvettes traitées et non traitées pour le calcul du coefficient de correction. Ce sont des éprouvettes qui sont placées dans les boîtes de culture en présence de milieu nonensemencé et

qui subissent les mêmes traitements que les éprouvettes  $e_1$  et  $e_2$ . Les variations de masse de ces éprouvettes permettent de déterminer les coefficients de correction (C) des variations de masse des éprouvettes traitées  $e_1$  et non traitées  $e_2$ , sous l'influence de phénomènes non liés à l'activité lignivore des champignons d'essai. Pour un traitement donné, le coefficient C est la variation moyenne de masse des éprouvettes  $e_3$ .

-  $e_4$ : éprouvettes de contrôle de l'humidité: ce sont des éprouvettes traitées et non traitées, au nombre de 2 pour chaque espèce de bois et de champignon. Elles subissent le séchage, l'autoclavage et le conditionnement dans les mêmes conditions que les éprouvettes  $e_1, e_2$  et  $e_3$ .

### **3 Mode opératoire**

#### **3-1 Séchage des éprouvettes**

Les éprouvettes sont placées dans l'étuve et y sont maintenues pendant 65 heures. Elles sont ensuite mises à refroidir dans un dessiccateur pendant 1 heure, puis pesées à 0,01g près pour en connaître la masse sèche initiale, soit  $m_0$ . Ensuite elles sont introduites deux par deux dans des boîtes de culture numérotées. Elles sont isolées entre elles par une baguette de verre et isolées des parois de la boîte. Ces boîtes sont fermées à l'aide d'un couvercle étanche percé d'un orifice circulaire obturé à l'aide d'un tampon de coton cardé.

#### **3-2 Stérilisation des éprouvettes**

Les boîtes remplies subissent un premier autoclavage à la vapeur pendant 20 minutes. Puis, elles sont laissées à l'atmosphère ambiante pendant 24 heures. Ensuite, un deuxième autoclavage est effectué pendant 10 minutes.

#### **3-3 Conditionnement des éprouvettes**

Les boîtes remplies sont placées dans l'enceinte de conditionnement et d'essai jusqu'à l'obtention d'un taux d'humidité d'environ 12 à 13% pour les éprouvettes non traitées.

### **3-4 Exposition aux champignons**

L'inoculation du milieu de culture dans les boîtes de culture est effectuée immédiatement après la stérilisation de ce milieu. Les inoculats proviennent de cultures âgées de moins de 4 semaines. Ils sont découpés à l'aide d'un emporte-pièce de diamètre 12mm et introduits dans des puits creusés avec le même emporte-pièce dans le milieu de culture gélosé des boîtes de culture. L'exposition aux champignons a lieu dès que le mycélium recouvre entièrement la plage de milieu de culture (soit environ une semaine après l'inoculation), ce qui correspond à la phase active de développement. Ces champignons sont exempts de contamination par d'autres organismes. Deux supports d'éprouvettes, préalablement stérilisés, sont introduits aseptiquement dans une boîte de culture. Puis, deux éprouvettes, elles-mêmes préalablement stérilisées, sont déposées sur les deux supports. Elles sont isolées entre elles et isolées des parois de la boîte. Chaque boîte renferme deux éprouvettes traitées ou deux éprouvettes non traitées.

### **3-5 Conditions de culture et durée des essais**

Après la mise en présence des éprouvettes et des champignons, les boîtes de culture sont placées dans l'enceinte de conditionnement et d'essai pendant 16 semaines.

### **3-6 Examen des éprouvettes**

A la fin de l'essai, les éprouvettes sont retirées des boîtes de culture. Elles sont débarrassées du mycélium adhérent, puis elles sont pesées à 0,05g près, afin de calculer leur taux d'humidité, soit  $m_1$  leur masse humide en fin d'essai. Après stabilisation de la masse dans l'étuve, chaque éprouvette est pesée à 0,01g près, soit  $m_2$  la masse finale sèche.

### **3-7 Perte de masse causée par l'attaque des champignons**

La perte de masse corrigée de chaque éprouvette  $P(\%)$  est calculée en exprimant la perte de masse ( $m_0 - m_2$ ) en % de la masse sèche initiale ( $m_0$ ) et en corrigeant cette valeur à



l'aide du facteur de correction (C) qui élimine les variations de masse causées par des facteurs autres que l'attaque par les champignons:

$$P(\%) = \frac{C(m_0 - m_2)}{m_0}$$

Le taux d'humidité en fin d'essai H(%) est exprimé par:

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2}$$

## Annexe 7

## Résultats de l'étude cristallographique

Type de bois	Échantillon n°	H nat %	CrInat %	CrInat anhydre	Hrét %	CrIrét %	CrIrét anhydre	$\Delta H_{nat}$ %	$\Delta H_{rét}$ %	Perte de masse
Bois de Cœur 6 cernes	1	9,4	71,1	73,6	3,1	74,5	75,1	1,5	1,5	6,3
	2	9,2	77,6	72,7	2,9	75,4	74,7	1,7	1,4	7,5
	3	9,5	70,7	67,3	2,5	70,6	68,4	1,6	1,5	8,6
Bois d'aubier 4 cernes	4	8,6	86,1	85,5	3,2	85,8	84,1	3,1	2,1	5,6
	5	8,6	82,6	84,1	3,4	85,2	86,3	2,4	2,2	6,9
	6	8,4	84,9	83,9	2,4	86,2	86,3	2,9	2,0	8,0
Bois de Cœur 2 cernes	7	8,1	75,5	77,0	2,8	76,4	74,7	1,8	1,7	5,6
	8	8,4	76,9	73,9	3,3	77,1	75,1	2,2	1,9	7,8
	9	8,5	73,9	75,1	3,2	74,6	73,5	2,0	1,9	8,3
Bois de Cœur 4 cernes	10	8,2	83,4	83,2	3,2	85,6	84,2	1,4	1,3	5,7
	11	8,3	79,1	77,6	3,1	77,0	80,3	1,5	1,1	6,3
	12	8,2	77,5	77,2	2,5	75,6	80,5	1,9	1,5	8,2
Bois d'aubier 5 cernes	13	8,1	84,6	81,7	3,2	85,5	85,3	2,4	2,0	5,5
	14	8,0	84,0	82,3	2,7	85,1	83,1	2,5	2,2	7,5
	15	8,2	80,5	80,4	3,5	85,1	83,5	2,4	1,3	7,9

H : humidité,  $\Delta H$  : reprise d'humidité des échantillons anhydres lors de l'analyse cristallographique, CrI : indice de cristallinité, **perte de masse** : différence entre la masse de l'échantillon naturel anhydre et la masse de l'échantillon rétifé anhydre, **nat** : bois naturel, **rét** : bois rétifé.

Résultats de l'étude cristallographique du bois naturel et rétifé





N° d'ordre : 225 CD

NOM : Jean-Jacques WEILAND

SUJET : Etude physico-chimique du traitement thermique du bois. Optimisation de paramètres du procédé de réтификаtion.

SPECIALITE : Génie des procédés

MOTS CLES : Bois – Traitement thermique – Réтификаtion – Analyse thermique – Rayons X – Spectrométrie infrarouge – Hygroscopie – Préservation – Propriétés mécaniques.

RESUME :

Le bois est un bio polymère qui se distingue des autres matériaux industriels (polymères, métaux...) par son origine végétale. Dérivé d'un tissu cellulaire, il est hygroscopique, anisotrope, instable dimensionnellement et vulnérable aux attaques biologiques (insectes et champignons). Le procédé de réтификаtion du bois consiste en une pyrolyse ménagée (entre 180 et 250°C) sous atmosphère contrôlée et réduit de façon notable l'hygroscopie, l'instabilité dimensionnelle et la biodégradabilité du matériau traité.

Cette étude a mis en évidence des différences de sensibilité thermique entre les feuillus et les résineux. Ces derniers peuvent présenter des taux de résines plus ou moins importants qui influent sur le comportement du matériau au cours de la réтификаtion. Les départs gazeux observés sont attribués à une destruction importante des hémicelluloses et une modification de la lignine. Le bois traité thermiquement est plus hydrophobe que le matériau de départ en raison d'une destruction de groupes hydroxyles des hémicelluloses.

La présence d'acide acétique, issu de la dégradation des hémicelluloses à haute température, permet de catalyser les réactions de condensation de la lignine, mais pourrait également contribuer à la dégradation mécanique du matériau. Une étude menée sur le matériau massif a démontré que la structure cristalline de la cellulose n'est pratiquement pas affectée par le traitement thermique. L'augmentation de la résistance aux attaques fongiques semble être due à des réactions de condensation de la lignine. La quantité de composés extractibles (essentiellement des phénols) augmente suite au traitement thermique.

Le paramètre fondamental du procédé de réтификаtion est la température de traitement du matériau. Les analyses de la structure chimique du bois, avant et après traitement par spectrométrie DRIFT, mettent en évidence un seuil pour une température de réтификаtion de 240°C.